ФИЗИЧЕСКОЕ ОБОЗРѢНІЕ

1913 Г. ТОМЪ 14. № 2.

Общія свойства флуоресценціи.

А. В. Самсонова[1].

Какъ мы уже видѣли, нѣтъ возможности провести рѣзкую грань между явленіями фосфоресценціи и флуоресценціи. На практикѣ приходится опредѣлять флуоресценцію, какъ люминесценцію, не сопряженную съ какимъ-бы то ни было накопленіемъ энергіи. При кажущемся произволѣ въ разграниченіи этихъ явленій приходится признать, что въ этомъ разграниченіи есть и зерно истины. Очень важнымъ факторомъ является между прочимъ то, что фосфоресценція не наблюдается никогда, за исключеніемъ урановыхъ соединеній, на химически чистыхъ индивидуумахъ, между тѣмъ какъ флуоресценція является вообще характеристичной для опредѣленныхъ химическихъ соединеній и проявляется иногда особенно рѣзко, когда мы пользуемся не растворами или смѣсями, а химически чистымъ веществомъ. Мало того, нерѣдко приходится признать способность флуоресцировать за частью молекулы (іоны красящихъ веществъ, дающихъ электролитическіе растворы), или даже за отдѣльными атомамы (флуоресценція паровъ натрія, ртути).

Повидимому различие между явленіями фосфоресценціи и флуоресценціи заключается не только въ способности накоплять энергію въ одномъ случаѣ. Такъ, синтетическіе фосфоры получаются часто путемъ растворенія вещества, не флуоресцирующаго въ чистомъ видѣ, чего, однако, надо было бы ожидать, если бы видѣть въ растворенiи вещества только постулатъ для возможности накопленія энергіи. Кромѣ того, весьма важнымъ представляется различие между фосфоресценціей и флуоресценціей относительно правила Стокса. Въ то время,

[1]) См. „Физическое Обозрѣніе“. № 1. 1913.

какъ для фосфоресценціи это правило является вообще дѣйствительно закономъ, въ примѣненіи къ флуоресценціи оно лишено совсѣмъ характера закона и въ лучшемъ случаѣ часто остается лишь характеристикой нѣкоторой тенденціи.

Мы увидимъ, что вообще весьма трудно устанавливать законы для явленій флуоресценціи. Въ большинствѣ случаевъ эти законы являются на дѣлѣ лишь характеристикой извѣстной тенденціи, что указываетъ на сложность самаго явленія, благодаря чему измѣненіе одного условія измѣняетъ не одинъ, а цѣлый рядъ параметровъ, вліяющихъ въ свою очередь другъ на друга.

Въ то время, какъ фосфоресценцію мы наблюдали только въ твердыхъ тѣлахъ, мы наблюдаемъ флуоресценцію въ твердыхъ, жидкихъ и газообразныхъ тѣлахъ.

Для явленій флуоресценціи представляется существеннымъ законъ Гроттуса, по которому только поглощенные лучи могутъ оказаться активными. Такимъ образомъ намъ придется искать активные лучи въ областяхъ спектра поглощенія флуоресцирующаго тѣла. Весьма часто, однако не всегда, распредѣленіе возбужденія совпадаетъ съ распредѣленіемъ поглощенія. Изъ семи полосъ въ спектрѣ поглощенія хлорофила только двѣ полосы совпадаютъ съ максимумомъ флуоресценціи, по Гагенбаху. Въ спектрѣ поглощенія „красной магдалы" Гагенбахъ находитъ три полосы, и всѣ онѣ активны. Спектръ поглощенія уранилъ-нитрата имѣетъ и совсѣмъ не активныя полосы.

На основаніи своихъ изслѣдованій Стоксъ обосновалъ правило, что длина волны возбуждающаго свѣта всегда меньше длины волны возбужденнаго свѣта. Это правило вызвало весьма обостренную полемику, которая въ свою очередь послужила поводомъ для болѣе обстоятельнаго изученія флуоресценціи.

Въ настоящее время не подлежитъ никакому сомнѣнію, что правило Стокса, вообщѐ говоря, къ явленіямъ флуоресценціи не примѣнимо. Оно обозначаетъ всего лишь извѣстную тенденцію, которая характеризуется расширеннымъ правиломъ Стокса. Имъ пользуется, напримѣръ, Кайзеръ въ своемъ Handbuch der Spektroskopie: „область и максимумъ флуоресценціи лежатъ выше, по длинѣ волны, чѣмъ

область и максимумъ полосы поглощенія. Однако, и въ такой расширенной формулировкѣ правило Стокса не всегда оправдывается на опытѣ.

Для демонстраціи правила Стокса[1]) Гагенбахъ пользуется спектрально разложеннымъ свѣтомъ. Флуоресценцію краснаго нафталина онъ возбуждаетъ узкой полосой спектра, а затѣмъ приближаетъ постепенно эту полосу къ той области, откуда начинается спектръ флуоресценціи. Подвигая дальше полосу возбуждающаго спектра, онъ замѣтилъ, какъ укорачивается спектръ флуоресценціи; такимъ образомъ длина волны возбужденнаго свѣта не дѣлается больше длины волны свѣта возбуждающаго. Противъ правила Стокса возставалъ Ломмель, доказывая, что оно допускаетъ множество исключеній. Отступленія, наблюденныя Ломмелемъ, никогда не оказывались особенно значительными, что и давало его противникамъ возможность объяснять его результаты ошибками наблюденій, напримѣръ, нечистотой разложеннаго призмами или пропущеннаго фильтрами свѣта. Ломмель раздѣлялъ всѣ флуоресцирующія вещества на три типа:

1) Вещества, обладающія рѣзко выраженнымъ спектромъ поглощенія и яркими поверхностными окрасками. Такія вещества по Ломмелю не подчиняются правилу Стокса. Они обладаютъ спектромъ фосфоресценціи, состоящимъ изъ одной полосы, и эта полоса можетъ быть вызвана лучами любой длины волны, если только эта длина волны совпадаетъ съ одной изъ активныхъ полосъ поглощенія.

2) Вещества, обладающія одностороннимъ спектромъ поглощенія со стороны болѣе преломляемыхъ лучей. Такія вещества обладаютъ менѣе яркими поверхностными красками и подчиняются вообще правилу Стокса. Эти вещества имѣютъ также спектръ флуоресценціи, состоящій изъ одной полосы.

3) Вещества, имѣющія спектръ флуоресценціи, состоящій изъ нѣсколькихъ полосъ. Нѣкоторыя полосы подчиняются правилу Стокса, другія же нѣтъ.

[1]) Для демонстраціи правила Стокса служитъ также аппаратъ съ перекрестными призмами. Посредствомъ одной призмы проектируется спектръ на флуоресцирующую поверхность и разсматривается посредствомъ другой призмы, ребро которой перпендикулярно къ первой; отступленіе отъ правила Стокса должно обнаружиться въ томъ, что свѣтъ наблюдается по другую сторону діагонали, соединяющей концы перекрестныхъ спектровъ.

Никольсъ и Мерриттъ того мнѣнія, что тѣла 3-й категоріи Ломмеля суть простыя смѣси, и что каждое химическое соединеніе имѣетъ спектръ флуоресценціи, состоящій изъ одной полосы. Если это, быть можетъ, и бываетъ часто, то повидимому не всегда; напримѣръ, хлорофиллъ и урановыя соли имѣютъ по нѣсколько полосъ въ спектрѣ фосфоресценціи, таковы и двойныя соли платины. Въ послѣднее время Никольсъ и Мерритъ изслѣдовали вопросъ на примѣрахъ, дающихъ такое отклоненіе отъ правила Стокса, что приходится удивляться, что оно могло такое долгое время оставаться подъ вопросомъ, тѣмъ болѣе, что нѣкоторыя изъ этихъ веществъ были изслѣдованы и раньше. Никольсъ и Мерриттъ [1]) измѣряютъ спектрофотометрически флуоресценцію ряда веществъ, возбуждая ихъ полосами изъ различныхъ областей спектра. Изслѣдованы были: эозинъ, красный нафталинъ, родалинъ, флуоресцеинъ, сѣрнокислый хининъ, хлорофиллъ, урановое стекло, зеленый и бѣлый плавиковый шпатъ и эскулинъ. Спектръ флуоресценціи состоитъ во всѣхъ этихъ случаяхъ изъ одной полосы, лежащей недалеко отъ активной полосы въ спектрѣ поглощенія, иногда обѣ области отчасти покрываютъ другъ друга. Во всѣхъ этихъ случаяхъ форма кривой интенсивности въ спектрѣ испусканія не зависитъ отъ длины волны возбуждающаго свѣта и максимумъ остается на томъ же мѣстѣ. Уже это свойство кривой интенсивности указываетъ на непримѣнимость правила Стокса въ этомъ случаѣ. Для нѣкоторыхъ изъ изслѣдованныхъ красокъ, какъ напримѣръ для эозина, теряетъ всякій смыслъ даже расширенное правило Стокса: наиболѣе дѣйствительными являются лучи менѣе преломляемые, чѣмъ соотвѣтствующіе муксимуму въ спектрѣ фосфоресценціи.

Многіе ученые видѣли въ рентгеновскихъ лучахъ рядъ неравномѣрныхъ импульсовъ, чрезвычайно малой длины волны, но по природѣ своей одинаковыхъ съ лучами свѣта [3]).

---

[1]) E. Nichols and E. Merritt. Studies in luminescence. Phys. Rev. 19. (1904).

[2]) Loc. cit.

[3]) W. Friedrich, P. Knipping и M Laue удалось получить явленія интерференціи рентгеновыхъ лучей. Роль диффракціонной рѣшетки (трехъ измѣреній) играютъ при этомъ симметрично расположенныя частицы кристалловъ.

Въ связи съ этимъ Шукнехтъ[1]) надѣялся найти въ спектрѣ флуоресценціи тѣлъ, флуоресцирующихъ и подъ вліяніемъ лучей свѣта, полученномъ, однако, подъ вліяніемъ рентгеновыхъ лучей, лучи крайней преломляемости въ области Шуманна или за ней. Результаты оказались отрицательными, быть можетъ, вслѣдствіе примѣненія недостаточныхъ экспериментальныхъ средствъ.

Шукнехтъ работалъ въ воздухѣ, съ обыкновенными фотографическими пластинками; какъ извѣстно, лучи Шуманна поглощаются очень сильно какъ воздухомъ, такъ и желатиной. Съ перемѣной растворителя измѣняется и спектръ поглощенія раствореннаго вещества. Здѣсь имѣетъ значеніе правило Кундта: „съ перемѣной растворителя полосы въ спектрѣ поглощенія перемѣщаются къ красному концу спектра, если мы переходимъ отъ растворителя съ меньшимъ коэффиціентомъ преломленія къ таковому съ большимъ". Правило Кундта не является единственнымъ факторомъ для оцѣнки измѣненія поглощенія свѣта съ измѣненіемъ природы растворителя. Здѣсь играетъ, повидимому, часто большую роль полимеризація молекулъ, іонизація, образованіе гидратовъ и т. п.

Наряду съ измѣненіемъ спектра поглощенія измѣняется и спектръ фосфоресценціи, и Штенгеръ въ цѣломъ рядѣ примѣровъ показываетъ, что правило Кундта можно примѣнить къ флуоресценціи. Однако, и тутъ дѣло не обходится безъ исключеній, и Ѳ. Видеманнъ обращаетъ вниманіе на химическую сторону дѣла, дезагерегацію и полимеризацію молекулъ и т. д.

Съ измѣненіемъ концентраціи измѣняется поглощеніе свѣта растворомъ. Для поглощенія годенъ законъ Беера-

---

Диффракціи лучей свѣта при этихъ условіяхъ не наблюдается, такъ какъ длина волны слишкомъ велика по сравненію съ размѣромъ частицъ, и проходитъ только прямолинейно распространяющійся свѣтъ (см. Drude. Lehrbuch der Optik. 1906, стр. 209 примѣч.). Для рентгеновыхъ лучей длина волны достаточно мала, и потому диффракція уже имѣетъ мѣсто. W. Friedrich, P. Knipping und M. Laue. Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen. Sitzber. der Kön. Akad. 1912, Jahrg. S. 303.

[1]) P. Schuhknecht. Untersuchungen über ultraviolette Fluorescenz durch Röntgen und Kathodenstrahlen. Dissertation. Leipzig. 1905. Цитировано по Kayser'у.

Ламберта: $J = J_0 a^{d:c}$, гдѣ J_0 означаетъ интенсивность падающаго свѣта, J—пропущеннаго, a—коэффиціентъ поглощенія для концентраціи единица, d—толщину слоя, c—концентрацію раствора.

Растворы даютъ отступленія отъ этого закона, поскольку измѣняется растворенный индивидуумъ, будь то вслѣдствіе расщепленія, полимеризаціи или другихъ причинъ. Съ измѣненіемъ концентраціи измѣняется и флуоресценція, какъ по интенсивности, такъ и по расположенію полосъ,—перемѣщаются максимумы и т. д. Вальтеръ связываетъ измѣненіе флуоресценціи съ измѣненіемъ поглощенія свѣта и думаетъ, что поскольку въ растворѣ не происходитъ измѣненія растореннаго индивидуума, постольку не измѣняется и способность флуоресценціи отдѣльныхъ молекулъ, какъ не измѣняется способность флуоресценціи, согласно закону Беера. Отступленія отъ этого параллелизма съ явленіями флуоресценціи онъ пытается объяснить измѣненіемъ самихъ молекулъ, что несомнѣнно бываетъ во многихъ случаяхъ измѣненія концентраціи.

Буккингамъ находитъ, что съ уменьшеніемъ концентраціи увеличивается вообще способность флуоресцировать. Интенсивность свѣта, разсчитанная на одну молекулу, растетъ въ нѣкоторыхъ изслѣдованныхъ имъ случаяхъ параллельно іонизаціи раствора. Отсюда онъ дѣлаетъ выводъ, что въ растворѣ флуоресцируютъ только іоны.

Кноблаухъ указываетъ, что іоны несомнѣнно обладаютъ способностью флуоресцировать, такъ какъ извѣстны многіе случаи, когда флуоресцируютъ растворы практически совершенно іонизированныхъ электролитовъ. Однако, извѣстны случаи флуоресценціи и не іонизированныхъ веществъ. Въ томъ случаѣ, когда флуоресцируютъ какъ іоны, такъ и молекулы, зависимость флуоресценціи отъ концентраціи становится довольно сложной.

Вообще можно сказать, что всѣ до сихъ поръ наблюденные случаи измѣненія флуоресценціи съ концентраціей объясняются измѣненіемъ состоянія вещества, вслѣдствіе полимеризаціи, іонизаціи и т. п. Другой вопросъ—единственно-ли это возможное объясненіе, и является-ли измѣненіе флуоресценціи только слѣдствіемъ измѣненія поглощенія

свѣта; другими словами: является-ли цвѣтъ флуоресценціи единственно функціей цвѣта тѣла?

Теорія Видеманна, которая видитъ въ лучахъ флуоресценціи слѣдствіе сотрясенія, происходящаго по причинѣ возсоединенія разложенныхъ лучами свѣта частей молекулы, предвидитъ и вліянія среды на флуоресценцію, не имѣющія ничего общаго съ измѣненіемъ поглощенія свѣта. Разъединенныя части молекулъ встрѣчаютъ на своемъ пути молекулы растворителя или другихъ растворенныхъ веществъ съ которыми онѣ и сталкиваются. Такимъ образомъ, среда имѣетъ непосредственное вліяніе на механизмъ испусканія свѣта, а слѣдовательно, и на флуоресценцію, вліяніе, не имѣющее ничего общаго съ измѣненіемъ поглощенія свѣта.

Опытный матеріалъ, къ сожалѣнію, еще недостаточенъ для отвѣта на эти вопросы.

В. Винъ показалъ теоретически, что тѣла, не слѣдующія закону Стокса, должны измѣнять свой коэффиціентъ поглощенія свѣта[1]). Въ противномъ случаѣ мы натолкнулись-бы на противорѣчіе со вторымъ закономъ термодинамики.

Бёркъ[2]) былъ первымъ, который наблюдалъ, что коэффиціентъ поглощенія урановаго стекла измѣняется при флуоресценціи. Камишель[3]) повторилъ опыты Бёрка при нѣсколько измѣненной экспериментальной обстановкѣ и нашелъ, что въ предѣлахъ ошибки наблюденій измѣненія поглощенія не происходитъ. Никольсъ и Мериттъ[4]) изслѣдовали вопросъ съ обстоятельностью, которая, повидимому, исключала возможность недоразумѣнія, несмотря на большую погрѣшность наблюденія, неразрывно связанную съ подобными опытами. Они измѣряли силу свѣта (спектрофотометрически), прошедшаго черезъ слой жидкости: одинъ разъ, освѣщая только основаніе циллиндрическаго сосуда, другой разъ — только боковую поверхность, и третій разъ — то и другое одновре-

---

¹) W. W i e n. Temperatur und Entropie der Strahlung. W. A. 52 — 132. (1894).

²) I. B u r k e. On the change of absorbtion, produced by fluocescence. Pr. Roy. Soc. 61—485. (1897).

³) C. C a m i c h e l. Fluorescence. J. d. Phys. 4 — 873. (1905).

⁴) E. N i c h o l s. Die neuere Forschung über die Physik der Fluorescenz. J. der Rad. und El. 2—149. (1905).

менно. Такимъ образомъ, въ первый разъ измѣрялась только пропускная способность (T), во второй разъ интенсивность флуоресценціи (F), въ третій—то и другое вмѣстѣ (C). Если-бы коэффиціентъ поглощенія не измѣнялся, то $F+T$ равнялось-бы C. На опытѣ Никольсъ и Мерриттъ находятъ, что $F+T$ всегда больше C, и $F+T-C$ даетъ намъ мѣру того, что они называютъ поглощеніемъ флуоресценціи. Для длины волны $\lambda = 0{,}535\ \mu$. и флуоресцеина они получаютъ при различной интенсивности фотометрическаго источника свѣта и постоянной интенсивности возбуждающаго источника свѣта, а слѣдовательно, и флуоресценціи,—числа между 7,7 и 42. Чѣмъ меньше T относительно F, тѣмъ больше данное соотношеніе; Никольсъ объясняетъ неблагопріятными условіями опыта—слишкомъ большой интенсивностью фотометрическаго источника свѣта—отрицательные результаты Камишеля. Своеобразная зависимость получается между поглощеніемъ флуоресценціи и ея интенсивностью. Поглощеніе растетъ сначала почти пропорціонально интенсивности флуоресценціи, затѣмъ все медленнѣе и, наконецъ, достигаетъ предѣла, за которымъ она уже болѣе не измѣняется. Получается нѣчто въ родѣ насыщенія.

Само собой разумѣется, что законъ Беера-Ламберта долженъ былъ-бы быть видоизмѣненъ для флуоресцирующихъ тѣлъ. Поправку, которую пришлось-бы дѣлать на поглощеніе флуоресценціи, иногда можно было бы опредѣлять лишь съ большимъ трудомъ.

Миссъ Викъ [1]), работая по методу Никольса и Мерритта, подтверждаетъ и расширяетъ ихъ результаты.

Въ виду своеобразности законовъ, полученныхъ Никольсомъ и Мерриттомъ для поглощенія флуоресценціи, Вудъ [2]) предположилъ, что, быть можетъ, таковое не существуетъ вовсе, и что результаты Никольса, Мерритта и Вина объясняются систематической погрѣшностью наблюденій. Вудъ построилъ аппаратъ, который долженъ былъ дать непосредственные результаты, не прибѣгая къ измѣреніямъ. Четы-

---

[1]) F. G Wick. Fluorescence absorbtion in resofurin. Phys. Rev. 24—407. (1907).

[2]) R. W. Wood. On a Method of Showing Fluorescent absorbtion directry if it exists. Phil. Mag. 16—940. (1908).

рехугольный сосудъ въ видѣ параллелепипеда, наполненный флуоресцирующимъ растворомъ, освѣщался съ боку и съ основанія. Вращающійся дискъ съ отверстіями былъ устроенъ такъ, что можно было освѣщать по желанію или одновременно по двумъ направленіямъ, или перемежающимся образомъ, то съ основанія, то съ боку. При быстромъ вращеніи онъ видѣлъ въ спектрофотометрѣ не перемежающееся, а постоянное освѣщеніе. Если поглощеніе флуоресценціи существуетъ, то сила свѣта больше въ томъ случаѣ, когда отверстіе диска установлено такъ, что освѣщеніе происходитъ не одновременно съ обѣихъ сторонъ. Результаты, полученные Вудомъ, вполнѣ отрицательны. Никольсъ и Мерриттъ [1]) повторили свои прежніе опыты, какъ по методу Вуда, такъ и иными методами, и пришли къ заключенію, что ихъ прежніе опыты невѣрны, вслѣдствіе какого то, не вполнѣ выясненнаго недостатка метода. Поглощеніе флуоресценціи, если оно существуетъ, меньше погрѣшности наблюденія. Не находитъ поглощенія флуоресценціи и Кемпфъ [2]) по методу, аналогичному съ методомъ Никольса и Мерритта.

Въ виду тѣсной связи между поглощеніемъ и преломленіемъ Ж. Беккерель [3]) изслѣдуетъ вопросъ, не измѣняется-ли дисперсія въ областяхъ спектра, сосѣднихъ съ полосами поглощенія, во время флуоресценціи? Онъ изслѣдуетъ, не перемѣщаются-ли интерференціонныя полосы въ тонкихъ пластинкахъ изумруда и рубина, и приходитъ къ отрицательному результату. Этотъ методъ по своей чувствительности превосходитъ методы, основанные на непосредственномъ наблюденіи поглощенія свѣта. Ж. Беккерель выводитъ отсюда заключеніе, что измѣненіе поглощенія, если оно существуетъ, по величинѣ меньше ошибки наблюденія, которая въ данномъ случаѣ не превосходитъ 2%.

Никольсъ и Мерриттъ [4]) думали, что нашли измѣненіе

---

[1]) E. Nichols and Merritt. Further experiments of Fluorescence absorbtion. Phys. Rev. 31—500. (1910).

[2]) F. Kaempf. Fluorescenzabsorbtion und Lambertsches Absorbtionsgesetz beim Fluorescein Phys. Z. 12—761. (1911).

[3]) J. Becquerel. Sur la propagation de la lumière dans les corps fluorescents. C. R. 153—936. (1912).

[4]) E. L. Nichols and E. Merritt. Studies on Luminescence. Phys. Rev. 19—415. (1904).

другой физической постоянной флуоресцирующаго раствора, именно его электрической проводимости; однако, А. Гольдманъ[1]) доказалъ, что тутъ имѣетъ мѣсто другое явленіе, къ которому мы вернемся нѣсколько ниже.

О томъ, что при повышеніи температуры фосфоресценція постепенно переходитъ въ флуоресценцію, мы уже говорили раньше. При очень низкихъ температурахъ наблюдается иногда флуоресценція тѣлъ, вообще не обладающихъ способностью люминесценціи.

Видеманнъ измѣрялъ измѣненіе интенсивности флуоресценціи уранового стекла и растворовъ красящихъ веществъ въ желатинѣ съ измѣненіемъ температуры. При повышеніи температуры интенсивность флуоресценціи падаетъ. Измѣненіе не идетъ параллельно съ измѣненіемъ поглощенія свѣта.

Пользуясь для возбужденія флуоресценціи поляризованнымъ свѣтомъ, мы въ большинствѣ случаевъ видимъ, что лучи флуоресценціи остаются неполяризованными. Это касается, по крайней мѣрѣ, флуоресценціи растворовъ и аморфныхъ твердыхъ тѣлъ. Такое свойство характерно для явленій флуоресценціи и можетъ служить для отличія лучей флуоресценціи отъ разныхъ ложныхъ лучей. Нужно, впрочемъ, имѣть въ виду, что лучи, переходящіе изъ одной среды въ другую подъ большими углами, отчасти поляризуются; это касается какъ флуоресцирующихъ, такъ и раскаленныхъ тѣлъ.

При флуоресценціи анизотропныхъ тѣлъ вообще обнаруживаются свойства поляризаціи. Зависимость свойства кристалловъ отъ направленія проявляется въ томъ, что поляризованный по извѣстному направленію лучъ, а слѣдовательно, и соотвѣтственная слагаемая естественнаго луча вызываетъ различную по интенсивности колебаній въ различныхъ плоскостяхъ флуоресценцію, въ зависимости отъ того, по какому направленію онъ попадаетъ въ анизотропную среду. Кайзеръ составляетъ на основаніи работъ Г. К. Шмидта и Зонке таблицу, изъ которой мы приведемъ нѣсколько при-

[1]) A. Goldmann. Lichtelektrische Untersuchungen an Farbstoffzellen. D. A. 27—494. (1908).

мѣровъ: плавиковый шпатъ, принадлежащій къ правильной системѣ, не даетъ поляризованной флуоресценціи. Въ одноосныхъ кристаллахъ наиболѣе интенсивными при возбужденіи неполяризованнымъ свѣтомъ являются тѣ лучи, которые направлены параллельно или перпендикулярно къ оси. Для лучей различной длины волны поляризація бываетъ различна. Примѣрами такого дихроизма могутъ служить: бериллъ, изумрудъ и аквамаринъ. Въ плоскости перпендикулярной къ кристаллографической оси интенсивность колебаній одна и та-же по всѣмъ направленіямъ, и преимущество имѣютъ синіе, красно-фіолетовые и красные лучи; въ направленіи же оси преимущество имѣютъ лучи краснофіолетовые, синіе и синефіолетовые; интенсивность свѣта меньше въ этомъ направленіи. Различно поляризованные лучи вызываютъ различную флуоресценцію, какъ по интенсивности, такъ и по поляризаціи. Еще сложнѣе явленія въ двуосныхъ кристаллахъ.

Какъ сказано выше, Никольсъ и Меррить указали, что подъ вліяніемъ освѣщенія измѣняется проводимость флуоресцирующихъ растворовъ. А. Гольдманъ доказалъ ошибочность вывода Никольса и Мерритта.

Причиной ошибки была двусмысленная постановка опыта. Проводимость флуоресцирующихъ растворовъ не измѣняется подъ вліяніемъ освѣщенія; по крайней мѣрѣ въ случаяхъ изслѣдованныхъ Никольсомъ и Мерритомъ и въ предѣлахъ ими указанныхъ. Въ растворахъ возникаетъ электрическій токъ. Явленіе это уже давно было изслѣдовано физиками, и для него въ послѣднее время предложено обозначеніе беккерелева явленія [2]). Явленіе Беккереля заключается въ слѣдующемъ: представимъ себѣ два платиновыхъ электрода въ растворѣ эозина или другого свѣточувствительнаго вещества и замкнемъ электроды посредствомъ гальванометра. Если мы освѣтимъ одинъ изъ электродовъ, то гальванометръ укажетъ намъ на присутствіе тока. Кромѣ этого случая, когда свѣточувствительнымъ является растворъ, тотъ-же эффектъ наблю-

---

[1]) Chr. Ries. Das Licht in seinen elektrischen und magnetischen Wirkungen. Leipzig. 1909.

[2]) Loc. cit.

дается при свѣточувствительныхъ электродахъ, погруженныхъ въ безразличный электролитъ. Мы не будемъ касаться здѣсь полемики относительно сущности явленія Беккереля.

Укажемъ только, что Гольдманъ [1]) и авторъ этой статьи видятъ въ данномъ случаѣ зараженіе электродовъ положительными или отрицательными частицами, являющимися продуктами расщепленія молекулъ подъ вліяніемъ свѣтовыхъ колебаній. Гольдманнъ указываетъ, что среди изслѣдованныхъ имъ красокъ есть одна нефлуоресцирующая, а потому онъ отвергаетъ параллелизмъ между обоими рядами явленій.

Въ упомянутой работѣ я указываю, что хотя мнѣ и не удается установить въ данномъ случаѣ общаго закона, но повидимому оба ряда явленій связаны между собой: наиболѣе яркихъ примѣровъ для Беккерелева явленія нужно искать среди флуоресцирующихъ растворовъ. Руководясь этимъ, я нашелъ явленіе Беккереля въ растворахъ хлорофилла и солей хинина. Въ упомянутой работѣ я пытался провести параллель между явленіемъ Беккереля, флуоресценціей и фотохимическими реакціями. Электроны, отдѣлившіеся при возбужденіи флуоресценціи, вызываютъ явленіе Беккереля и видоизмѣняютъ химическую реакцію. Если и не всѣ фотохимическія реакціи вызываются флуоресцирующими тѣлами, то громадное число флуоресцирующихъ веществъ являются носителями фотохимической энергіи. Очень велико число химическихъ реакцій, при которыхъ флуоресцирующія тѣла являются катализаторами. Д. Бертело и Г. Годшонъ [2]) наблюдали, что фотохимическія реакціи органическихъ соединеній ускоряются вообще отъ 4 до 6 разъ въ присутствіи урановыхъ соединеній. Флуоресцирующія красящія вещества вообще замедляли фотохимическую реакцію, однако, нужно принять во вниманіе, что здѣсь не принималось въ расчетъ поглощеніе свѣта растворомъ. При такихъ условіяхъ уско-

[1]) A. Samsonow. Über den Becquerel-Effekt in Uranylsulfat, Chininsulfat und Chlorophyllösungen. Heidelberg und Leipzig. J. A. Barth. 1911 (Dissertation) и Z. für. Wiss. Phot. IX—12 (1910) и XI—33 (1912).

[2]) D. Berthelot et H. Gaudechon. Photolyse des acides à fonction complexe pas les rayons ultraviolets. Action des sels d'uranium comme catalysateurs lumineux. C. R. 152—262 (1911).

реніе отъ присутствія катализатора должно было-бы компенсироваться отрицательнымъ вліяніемъ ослабленія свѣтового поля.

Многія флуоресцирующія вещества являются ядами для простѣйшихъ животныхъ, бактерій, энзимовъ, кровяныхъ шариковъ, и именно на свѣту. Извѣстна роль, которую играютъ вообще флуоресцирующія, красящія вещества при сенсибилизированіи фотографическихъ пластинокъ. Флуоресцирующій антраценъ даетъ примѣръ одной изъ наиболѣе хорошо изученныхъ фотохимическихъ реакцій (полимеризація въ діантраценъ). Все это указываетъ, что способность флуоресцировать является до нѣкоторой степени признакомъ и химической свѣточувствительности; однако, способность флуоресцировать и фотохимическое дѣйствіе не идутъ параллельно другъ съ другомъ. Наоборотъ, часто наблюдается, напримѣръ въ группѣ флуоресцеина, что сенсибилизація тѣмъ меньше, чѣмъ сильнѣе флуоресценція. Таппейнеръ и Іодблауеръ [1]) выводятъ изъ этого, что фотодинамическое дѣйствіе вызывается не свѣтомъ флуоресценціи, а чѣмъ-либо привходящимъ Быкъ [2]) и Самсоновъ [3]) видятъ причину фотодинамическаго дѣйствія въ отщепленныхъ электрическихъ зарядахъ. Какъ извѣстно, іоны галогеновъ уничтожаютъ флуоресценцію солей хинина. Г. К. Шмидтъ [4]) объясняетъ это катализомъ, такъ какъ спектръ поглощенія при этомъ не измѣняется. Я нашелъ, что явленіе Беккереля не уничтожается присутствіемъ $NaCl$ въ растворѣ сѣрнокислаго хинина. И тутъ флуоресценція и эффектъ Беккереля не связаны непосредственно между собой.

Однимъ изъ наиболѣе яркихъ примѣровъ фотохимической реакціи является ассимиляція углерода растеніями въ присутствіи флуоресцирующаго хлорофилла. Хлорофиллъ даетъ явленіе Беккереля въ то время, какъ нефлуоресци-

---

[1]) H. von Tappeiner und A. Jodblauer. Die sensibilisirende Wirkung fluorescirender Substanzen. Gesammelte Untersuchungen. Leipzig. 1907.

[2]) A. Byk. Zur thermodynamischer Berechnung photochemischer Reaktionen Z. Phys. Ch. 62—454.

[3]) Loc. cit.

[4]) G. C. Schmidt. Über die Fluorescenz des Chinins. Ph. Z. 1—456 (1900)

рующее желтое красящее вещество растеній этого эффекта не даетъ [1]).

Вейгертъ [2]) показалъ, что многіе растворы подъ вліяніемъ освѣщенія усиленно поглощаютъ кислородъ, азотъ, углекислоту и другіе газы. Изъ изслѣдованныхъ имъ веществъ флуоресцируютъ красящія вещества и урановая соль. Не флуоресцируетъ только кровяная соль.

Въ нѣкоторой связи съ флуоресценціей находится, повидимому, кромѣ явленія Беккереля и другой фотоэлектрическій эффектъ — именно эффектъ Галльвакса. Многія флуоресцирующія вещества даютъ эффектъ Галльвакса. Къ теоріи Штарка о необходимой связи между эффектомъ Гальвакса и флуоресценціей мы еще вернемся. Пока-же отмѣтимъ, что параллели между явленіями Гальвакса и флуоресценціи провести не удается; характерно, напримѣръ, что урановыя и торіевыя соли не даютъ явленія Гальвакса, несмотря на яркую флуоресценцію. Большинство флуоресцирующихъ красящихъ веществъ даютъ явленіе Гальвакса, но не въ растворѣ. О свѣтоэлектрической чувствительности фосфоровъ Ленарда мы говорили выше [3]).

Мнѣ остается сообщить о результатахъ, полученныхъ въ послѣднее время Фольмеромъ. Статья Фольмера появится въ одномъ изъ ближайшихъ нумеровъ Annalen der Physik и была любезно предоставлена мнѣ авторомъ въ рукописи. Фольмеръ впервые нашелъ измѣненіе проводимости растворовъ флуоресцирующихъ веществъ подъ вліяніемъ освѣщенія. Онъ изслѣдовалъ: антраценъ, фенантренъ, β-нафтолъ, дифениламинъ, дифенилметанъ, α-нафтиламинъ. Активными оказались въ данномъ случаѣ лишь лучи крайней преломляемости. Для антрацена активность ниже 225 $\mu\mu$. Явленіе Гальваска вызывается въ антраценѣ точно также лучами, длина волны которыхъ меньше 225 $\mu\mu$. Проводимость твердаго антрацена измѣняется лучами отъ 400 $\mu\mu$. Фотохимическимъ дѣйствіемъ обладаютъ уже фіолетовые лучи, они-же вызываютъ флуоресценцію. И тутъ не удается провести полной па-

---

[1]) A. Samsonow. Loc. cit.

[2]) F. Weigert. Photochemische Erscheinungen an Farbstofflösungen. Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1909, I - 850.

[3]) „Физическое Обозрѣніе", № 1, 1913 г.

раллели между фотохимическимъ, фотоэлектрическимъ и флуоресцирующимъ дѣйствіемъ лучей.

Еще мало изслѣдовано вліяніе катодныхъ лучей на флуоресцирующія тѣла. Въ то время, какъ катодофосфоресценція наблюдается на всѣхъ тѣлахъ фосфоресцирующихъ подъ вліяніемъ свѣта и часто въ еще большей степени, того-же нельзя сказать о флуоресценціи. Большинство флуоресцирующихъ, подъ вліяніемъ свѣта, растворовъ не свѣтится, повидимому, подъ вліяніемъ катодныхъ лучей.

Интересны изслѣдованія Гольдштейна [1]) надъ флуоресценціей органическихъ соединеній (въ нерастворенномъ видѣ), подъ вліяніемъ катодныхъ лучей. Катодные лучи вызываютъ кромѣ флуоресценціи еще своеобразное измѣненіе вещества. Это измѣненіе проявляется въ томъ, что подвергнутыя вліянію катодныхъ лучей вещества пріобрѣтаютъ способность давать иной спектръ флуоресценціи при освѣщеніи свѣтовыми или катодными лучами, чѣмъ до этой операціи. Гольдштейнъ приходитъ къ выводу о физическомъ, а не химическомъ видоизмѣненіи изслѣдованныхъ имъ веществъ.

Лейпцигъ.

---

[1]) E. Goldstein. Emissionsspektra aromatischer Verbindungen in ultravioletem Licht, in Kathodenstrahlen, Radiumstrahlen und Kanalstrahlen. Phys. Z. 13—188 (1912).

Энтропія и ея основное свойство.

П. В. Шепелева[1]).

1. Уравненіе состоянія тѣла. Процессы. Графическое представленіе ихъ.

Извѣстно, что объемъ V, занимаемый данной массой какого-нибудь тѣла, зависитъ какъ отъ температуры T тѣла, такъ и отъ внѣшняго давленія p, которое производится на тѣло. Слѣдовательно, $V = f(p, T)$. Мы будемъ подъ T разумѣть абсолютную температуру тѣла, измѣренную газовымъ термометромъ. Что же касается объема V, то мы отнесемъ его къ единицѣ массы и обозначимъ черезъ v. Ясно, что v зависитъ также отъ вещества взятаго тѣла. Уравненіе $v=f(p, T)$ или вообще

$$\varphi(p, v, T) = o \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 1)$$

будемъ называть уравненіемъ состоянія тѣла. Примѣромъ такихъ уравненій служатъ: для идеальныхъ газовъ—формула Клапейрона $pv = RT$, гдѣ R—константа; для реальныхъ газовъ формула Ванъ-деръ-Вальса

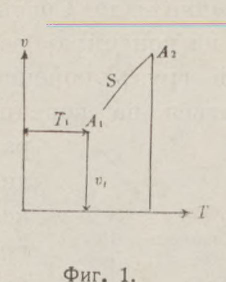
$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT,$$

гдѣ a и b—константы, а R имѣетъ то же значеніе, что и въ формулѣ Клапейрона.

Въ виду существованія уравненія (1), независимыхъ параметровъ, опредѣляющихъ состояніе тѣла, всего два, за которые мы беремъ v и T. Всякое измѣненіе тѣломъ своего состоянія мы будемъ называть процессомъ. Если откладывать въ извѣстномъ масштабѣ численныя значенія объемовъ (будемъ выражаться далѣе въ подобныхъ случаяхъ сокращено: объемы) на оси ординатъ, а температуру на оси абсциссъ, то каждое состояніе тѣла, характеризуемое значе-

[1]) Настоящая статья представляетъ собою развитіе пріема, предложеннаго Планкомъ для доказательства 2-го закона теоріи тепла.

ніями v_1 и T_1, представится на фигурѣ 1-й нѣкоторой точкой, напр. A_1. Совокупность сопряженныхъ значеній v и T, которыя принимали объемъ и температура тѣла при переходѣ тѣла изъ одного состоянія въ другое, даетъ на фигурѣ кривую линію, напримѣръ A_1SA_2. Отсюда выясняется законность такого выраженія: тѣло перешло изъ состоянія A_1 въ состояніе A_2 по пути S. Процессы, по выполненіи которыхъ тѣло приходитъ въ первоначальное состояніе, называются круговыми.

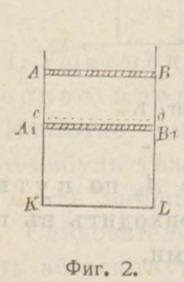


Фиг. 1.

2. Обратимые и необратимые процессы.

Одни изъ процессовъ наблюдаются въ природѣ или осуществляются въ техникѣ, другіе же таковы, что ихъ выполненіе мы можемъ по крайней мѣрѣ мысленно представить себѣ, не впадая въ противорѣчіе ни съ логикой, ни съ извѣстными намъ законами природы. И тѣ, и другіе раздѣляются на обратимые, т. е. могущіе произойти въ направленіи обратномъ данному, и необратимые. Называя какойнибудь процессъ необратимымъ, мы имѣемъ въ виду, что его нельзя обратить такъ, чтобы въ другихъ тѣлахъ при этомъ не произошло никакихъ измѣненій. Не предрѣшая пока вопроса о томъ, можно или нѣтъ обратить данный процессъ, укажемъ, что къ числу необратимыхъ процессовъ принадлежатъ: расширеніе газа въ пустоту, диффузія двухъ газовъ другъ въ друга, переходъ работы въ теплоту посредствомъ тренія, переходъ теплоты отъ тѣла болѣе нагрѣтаго къ тѣлу менѣе нагрѣтому и нѣкоторые другіе. Обратимымъ надо считать всякій процессъ, при выполненіи котораго упругость тѣла и его температура лишь безконечно мало отличаются, первая отъ внѣшняго давленія, производимаго на тѣло, а вторая отъ температуры окружающей среды. Уяснимъ это на примѣрѣ газа, сжатаго въ цилиндрѣ поршнемъ, на который положены грузы. При безконечно маломъ увеличеніи или уменьшеніи груза газъ соотвѣтственно сожмется или расширится, причемъ состоянія газа въ обоихъ

случаяхъ, очевидно, могли отличаться другъ отъ друга лишь безконечно мало. Совсѣмъ не то произойдетъ, если измѣнить грузъ на конечную величину. Положивъ на поршень добавочный грузъ конечной величины, мы заставимъ поршень опуститься на конечную величину; свое новое положеніе равновѣсія $A'B'$ (фиг. 2) поршень займетъ лишь по выполненіи ряда затухающихъ колебаній. Если теперь снять положенный грузъ, то газъ быстро расширится, и поршень будетъ колебаться около положенія AB. Не трудно усмотрѣть, что въ обратномъ процессѣ газъ переходилъ черезъ состоянія, далеко не одинаковыя съ тѣми, которыя онъ принималъ въ прямомъ процессѣ. Не говоря уже о положеніи, около котораго происходили колебанія, несомнѣнно, напр., что внѣшнее давленіе на газъ, когда онъ занималъ объемъ $cdKL$, при прямомъ процессѣ, было больше, чѣмъ при обратномъ.



Фиг. 2.

3. Законъ сохраненія энергіи.

Изученіе всевозможныхъ процессовъ, наблюдаемыхъ въ природѣ и осуществляемыхъ въ техникѣ, привело къ убѣжденію въ справедливости слѣдующихъ двухъ положеній, извѣстныхъ подъ именемъ 2 началъ теоріи тепла.

1-е начало — законъ сохраненія энергіи. Энергія тѣла или системы тѣлъ обусловливается существованіемъ силъ, внутреннихъ въ системѣ, напр. упругости, сцѣпленія частицъ тѣла, притяженія между тѣлами и т. п., а также живой силой какъ самихъ тѣлъ, такъ и ихъ частицъ. Законъ сохраненія энергіи утверждаетъ, что приращеніе энергіи системы тѣлъ при измѣненіи ею своего состоянія не зависитъ отъ способа, которымъ система перешла изъ своего начальнаго состоянія въ конечное, а только отъ параметровъ, характеризующихъ послѣднія, — въ частности для одного тѣла, въ силу сдѣланнаго нами выбора независимыхъ параметровъ, это измѣненіе энергіи опредѣляется начальными и конечными значеніями его объема и температуры. Далѣе, приращеніе энергіи тѣла и системы тѣлъ можетъ получиться лишь въ томъ случаѣ, когда они вступаютъ въ общеніе съ

окружающей средой, причемъ приращеніе ΔU энергіи равно количеству ΔQ теплоты, полученной тѣломъ или системой тѣлъ извнѣ, сложенному съ работой, выполненной надъ ними внѣшними силами. Переводя это на языкъ формулъ, запишемъ:

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta L \, . \, . \, . \, . \, . \, . \, . \, . \quad 2)$$

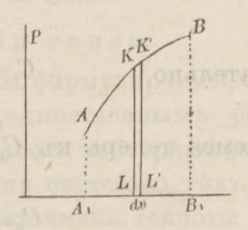
Для обратимыхъ процессовъ расширенія тѣлъ работа ΔL, какъ это показывается въ курсахъ физики, равна $-\int p dv$, гдѣ p—внѣшнее давленіе на тѣло и dv—приращеніе объема тѣла. Обратно, работа, произведенная тѣломъ противъ внѣшнихъ силъ, есть $\int p dv$. При безконечно маломъ измѣненіи состоянія тѣла формула 2) даетъ

$$dU = \delta Q - p dv$$

или

$$\delta Q = dU + p dv \, . \, . \, . \, . \, . \, . \, . \, . \, . \quad 3)$$

Выраженіе pdv допускаетъ весьма простую геометрическую интерпретацію. Если взять за независимые параметры, опредѣляющіе состояніе тѣла, p и v, то работа pdv при безконечно маломъ измѣненіи состоянія тѣла, представляемаго точкою K, равна (фиг. 3), очевидно, площади фигуры $KK'LL'$. Ясно далѣе, что вся работа ΔL, выполненная тѣломъ при переходѣ изъ состоянія A въ состояніе B, равна площади, ограниченной кривой AKB, ординатами AA_1 и BB_1 и частью A_1B_1 оси абсциссъ. Эта работа зависитъ, очевидно, отъ вида пути AKB, а потому pdv не есть полный дифференціалъ какой-нибудь функціи. Изъ уравненія 2), въ которомъ dU есть полный дифференціалъ, а pdv нѣтъ, вытекаетъ, что δQ не есть полный дифференціалъ какой-нибудь функціи.



Фиг. 3.

Сдѣлаемъ еще нѣсколько выводовъ по отношенію къ идеальнымъ газамъ. Опытъ показалъ, что процессъ расширенія такого газа въ пустоту есть одновременно изотермическій и адіабатный, т. е. безъ тепловаго обмѣна съ окружающей средой, такъ что въ уравненіи 2) $\Delta Q = 0$. Оче-

видно, что при этомъ работа, совершенная газомъ противъ внѣшнихъ силъ, тоже равна нулю, а потому и $\Delta U = 0$. При такомъ процессѣ измѣнился объемъ газа, но не измѣнилась температура. Значитъ, энергія идеальнаго газа отъ объема не зависитъ, т. е.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = 0 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; 4)$$

и dU, которое вообще равно $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT$, для идеальнаго газа есть

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT. \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; 5)$$

Найдемъ выраженія для величинъ C_p и C_v газа, т. е. теплоемкостей газа при постоянномъ давленіи и объемѣ. Имѣемъ по опредѣленію

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_v.$$

Но при постоянномъ v, $\delta Q = dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT$.

Слѣдовательно,

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; 6)$$

Обращаемся теперь къ C_p. Имѣемъ:

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p.$$ Но вообще

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT + pdv = C_v dT + pdv, \text{ и } C_p = C_v + p\left(\frac{dv}{dT}\right)_p.$$

Изъ формулы Клапейрона находимъ, что при постоянномъ p

$$p\left(\frac{dv}{dT}\right) = R, \text{ а потому } C_p = C_v + R.$$

Здѣсь C_p и C_v, очевидно, должны быть выражены въ механическихъ единицахъ, а R относится къ единицѣ массы.

Выведемъ еще формулу, связывающую величины p, v и T для обратимыхъ адіабатныхъ процессовъ, выполняемыхъ газами. Условіе адіабатности есть $\delta Q = 0$, а потому

$$dU + pdv = 0. \text{ Но } dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT = C_v dT.$$

Слѣдовательно,

$$C_v dT + pdv = 0 \quad \ldots\ldots\ldots \quad 7)$$

Сверхъ того, имѣемъ: $pv = RT$, откуда

$$pdv + vdp = RdT \quad \ldots\ldots\ldots \quad 8)$$

Обозначимъ $\frac{C_p}{C_v} = k$. Исключая изъ 7) и 8) или dT, или dp, или dv и интегрируя, получимъ соотвѣтственно:

Исключается dT; $C_v(pdv + vdp) + Rpdv = 0$; $(C_v + R)pdv + vdp = 0$; $C_p dvp + C_v vdp = 0$; $\frac{kdv}{v} + \frac{dp}{p} = 0$; $v^k p = \text{Const}$ . . 9)

Исключается dp, получаемъ:

$$v^{k-1} T = \text{Const} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 10)$$

Исключается dv, получаемъ: $T^k p^{1-k} = \text{Const}$.

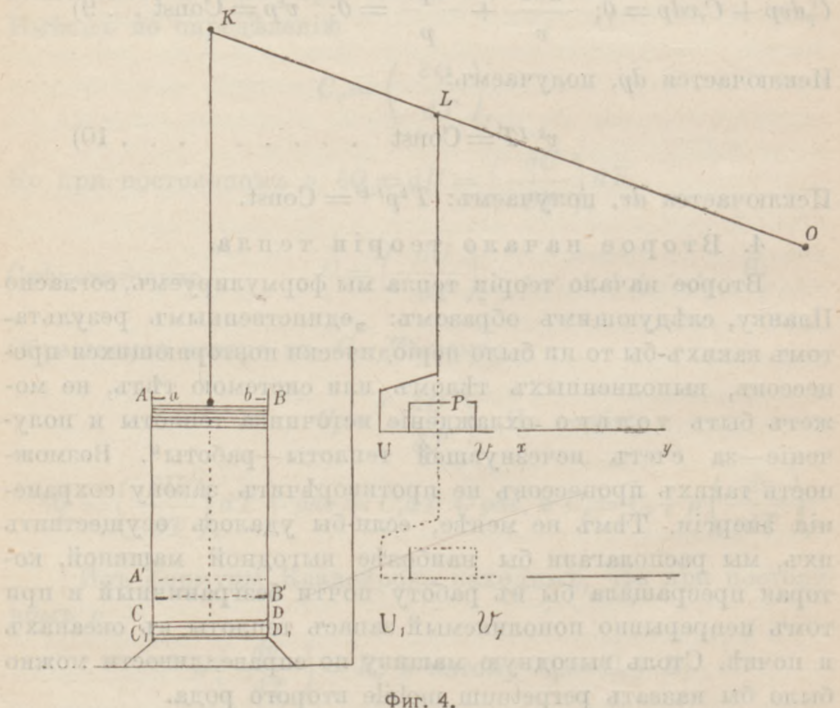
4. Второе начало теоріи тепла.

Второе начало теоріи тепла мы формулируемъ, согласно Планку, слѣдующимъ образомъ: „единственнымъ результатомъ какихъ-бы то ни было періодически повторяющихся процессовъ, выполненныхъ тѣломъ или системою тѣлъ, не можетъ быть только охлажденіе источника теплоты и полученіе—за счетъ исчезнувшей теплоты—работы“. Возможность такихъ процессовъ не противорѣчитъ закону сохраненія энергіи. Тѣмъ не менѣе, если-бы удалось осуществить ихъ, мы располагали бы наиболѣе выгодной машиной, которая превращала бы въ работу почти безграничный и при томъ непрерывно пополняемый запасъ теплоты въ океанахъ и почвѣ. Столь выгодную машину по справедливости можно было бы назвать perpetuum mobile второго рода.

Чтобы второе начало могло служить къ установленію связи между различными явленіями природы, надо попы-

таться выразить его математически, послѣ чего надъ нимъ можно будетъ оперировать при помощи той формальной логики, которая осуществляется математическими преобразованіями. Съ этой цѣлью мы установимъ связь между вторымъ началомъ теоріи тепла и вопросомъ объ обратимости или необратимости того или иного процесса.

Докажемъ прежде всего, что расширеніе любого тѣла безъ работы противъ внѣшнихъ силъ и безъ притока извнѣ теплоты есть процессъ необратимый. Частнымъ случаемъ такого процесса является расширеніе идеальнаго газа въ пустоту. Остановимся нѣсколько подробнѣе на характерѣ разсматриваемаго процесса. Примѣняя къ нему 1-е начало въ видѣ: $\Delta Q = \Delta U + \Delta L$, заключаемъ, что $\Delta U = 0$. Если объемъ и температура тѣла до расширенія имѣли значенія v_1 и T_1, а по расширеніи v_2 и T_2, то, очевидно, $U(v_1 T_1) = U(v_2 T_2)$, т. е. разсматриваемый процессъ есть также изэнергическій. Итакъ,



Фиг. 4.

мы желаемъ доказать, что адіабатный и изэнергическій процессъ расширенія тѣла необратимъ.

Мы докажемъ высказанное положеніе сначала относительно идеальнаго газа. Допустимъ противное. Въ такомъ случаѣ окажется возможнымъ построить perpetuum mobile 2-го рода, напримѣръ, слѣдующимъ образомъ: въ резервуаръ съ водой погрузимъ цилиндръ, стѣнки котораго не проводятъ тепла, и у котораго двойное дно, первое CD—проводитъ теплоту, а второе C_1D_1—не проводитъ. Поршень цилиндра теплоты не проводитъ. Съ поршнемъ можно соединить шарнирами рычагъ KO. Положимъ на платформу UV, когда она занимаетъ положеніе $U'V'$, грузъ P. При этомъ газъ занимаетъ объемъ цилиндра между CD и $A'B'$, равный v_1, давленіе же его таково, что, даже расширившись до объема $CDAB$, газъ будетъ еще въ состояніи поднимать грузъ P. Процессъ начинается съ того момента, когда поршень занимаетъ положеніе $A'B'$. Даемъ газу расширяться адіабатно, пока поршень AB не дойдетъ до упоръ a и b. При этомъ газъ совершитъ работу поднятія груза P на опредѣленную высоту до положенія UV.

Очевидно, что работа противъ внѣшнихъ силъ совершена газомъ за счетъ его энергіи. Эту убыль энергіи мы можемъ восполнить, не измѣняя положенія поршня (въ AB), притокомъ теплоты изъ резервуара. Для этого, очевидно, необходимо взять или температуру воды достаточно высокой или начальную температуру газа достаточно низкой и удалить дно C_1D_1. Итакъ теперь газъ, имѣя объемъ v_2 и температуру T_2, обладаетъ тою же энергіей, что и въ начальномъ состояніи, когда его объемъ и температуры имѣли значенія $v_1 < v_2$ и T_1, причемъ $U(v_2, T_2) = U(v_1, T_1)$.

Вставимъ вновь дно C_1D_1 и удалимъ грузъ P съ платформы UV на платформу xy, для чего, если платформа гладкая, не надо совершать работы. Мы допускаемъ возможность уменьшить объемъ газа безъ притока извнѣ тепла и безъ затраты работы. Если мы этимъ способомъ уменьшимъ объемъ до значенія v_1, то въ виду того, что при этомъ $U(v_2T_2) = U(v_1T_1)$, по необходимости возстановится начальное значеніе температуры, а потому и давленія, ибо послѣднее есть функція отъ v и T[1]). Итакъ, газъ пришелъ въ свое

[1]) Это утвержденіе вполнѣ справедливо для идеальнаго газа, котораго уравненіе состоянія извѣстно. По отношенію къ любому тѣлу въ справедли-

первоначальное состоянiе, и единственнымъ результатомъ нашего процесса явилось превращенiе теплоты резервуара въ работу. Этотъ процессъ, очевидно, можно повторять, накладывая на платформу UV въ ея положенiи $U'V'$, новые грузы. Такимъ образомъ, намъ удалось построить перiодически дѣйствующую машину, которая дѣйствительно не дѣлаетъ ничего иного, какъ превращаетъ теплоту резервуара въ работу. А такъ какъ начальную температуру газа можно взять достаточно низкую, то процессъ этотъ можно вести довольно долго. Практически такая машина была бы потому особенно выгодна, что запасъ теплоты въ атмосферѣ, почвѣ и океанахъ весьма великъ и притомъ непрерывно пополняется притокомъ теплоты отъ солнца.

Извѣстнымъ прiемомъ доказательства отъ противнаго мы убѣждаемся изъ выше развитыхъ разсужденiй, что наше предположенiе о возможности обратить адiабатное и изэнергическое расширенiе газа—невѣрно.

Способъ доказательства, примѣненный нами для случая идеальнаго газа, можно примѣнить и ко всякому другому тѣлу, лишь бы оно, расширяясь адiабатно съ производствомъ внѣшней работы, охлаждалось, хотя и безъ такой наглядности и убѣдительности, какъ для идеальнаго газа [1]). Вслѣдствiе этого мы дадимъ впослѣдствiи математическую формулировку второго начала для любого тѣла, не предполагая, что все, доказываемое нами теперь для идеальнаго газа, допускаетъ обобщенiе на любое тѣло.

Интересно дать себѣ отчетъ въ томъ, что собственно нужно осуществить для обращенiя процесса расширенiя газа въ пустоту. Очевидно, для этого необходимо, чтобъ частицы газа, занявъ большiй объемъ, измѣнили свое безпорядочное движенiе на упорядоченное, именно направленное внутрь занимаемаго ими объема, считая отъ подвижнаго поршня. Отъ этого давленiе на поршень уменьшится, и онъ начнетъ опускаться. Далѣе, необходимо, чтобъ, когда газъ приметъ

вости разсматриваемаго положенiя можно выразить нѣкоторое сомнѣнiе, съ физической точки зрѣнiя, впрочемъ, мало обоснованное.

[1]) Напр. мыслимъ такой случай, когда работа противъ внѣшнихъ силъ производится тѣломъ за счетъ внутренней потенцiальной энергiи тѣла безъ пониженiя его температуры.

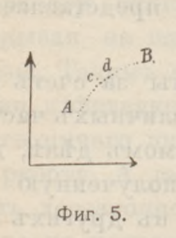
начальный объемъ, движеніе частицъ вновь сдѣлалось безпорядочнымъ, отчего возстановится прежнее давленіе на поршень. Ясно, что выполненіе такихъ условій представляется крайне мало вѣроятнымъ.

Легко показать, что полученіе теплоты за счетъ работы, потраченной на преодолѣнія тренія различныхъ частей машины, есть процессъ необратимый. Въ самомъ дѣлѣ, для обращенія его необходимо преобразовать полученную теплоту въ работу, и при томъ такъ, чтобъ въ другихъ тѣлахъ не произошло никакихъ измѣненій. Но именно возможность этого и отрицается вторымъ началомъ теоріи тепла. И въ этомъ случаѣ выполненіе условій, необходимыхъ для обращенія разсматриваемаго процесса, является невѣроятнымъ. Пояснимъ это на примѣрѣ прибора Джоуля. Въ немъ треніе лопатокъ о воду нагрѣваетъ послѣднюю. Для обращенія процесса необходимо, чтобы тепловое безпорядочное движеніе молекулъ воды сдѣлалось упорядоченнымъ и именно направленнымъ въ сторону, противоположную той, въ которую раньше вращались лопатки. Благодаря этому, послѣднія станутъ испытывать удары отъ молекулъ воды и придутъ во вращеніе, причемъ грузъ будетъ подниматься. Такое упорядоченное движеніе молекулъ должно продолжаться до тѣхъ поръ, пока ихъ живая сила не уменьшится какъ разъ настолько, насколько она увеличилась при прямомъ процессѣ. Ясно, что все указанное представляется явленіемъ почти невѣроятнымъ.

Очевидно, что можно высказать слѣдующее общее положеніе: всѣ процессы, при обращеніи которыхъ единственнымъ результатомъ является полученіе работы за счетъ теплоты, необратимы. Изъ числа такихъ процессовъ упомянемъ еще переходъ тепла отъ тѣла болѣе нагрѣтаго къ менѣе нагрѣтому.

Отсюда вытекаетъ, что 2-е начало опредѣляетъ извѣстную односторонность въ направленіи процессовъ природы,— въ нѣкоторомъ направленіи они идти не могутъ. Поэтому для математической формулировки 2-го начала надо разыскать такую функцію, чтобъ она тоже въ нѣкоторомъ направленіи не могла измѣняться, напр. не могла бы умень-

шаться. Функцію такого рода (если она будетъ найдена) назовемъ энтропіей тѣла или системы тѣлъ.



Фиг. 5.

Съ этой цѣлью образуемъ функцію слѣдующимъ образомъ. Вообразимъ нѣкоторый обратимый процессъ, переводящій тѣло изъ состоянія A въ состояніе B. При переходѣ тѣла по пути AB изъ A въ B, на какомъ-нибудь безконечно маломъ отрѣзкѣ пути cd имѣетъ мѣсто соотношеніе: $\delta Q = dU + pdv$. Образуемъ сумму $\sum \frac{\delta Q}{T} = \sum \frac{dU + pdv}{T}$ для всего пути AB и составимъ функцію

$$S_B = \sum_{AB} \frac{\delta Q}{T} + \text{Const}.$$

Если точка B безконечно близка къ точкѣ A, то S_B безконечно мало отличается отъ S_A, $\sum \frac{\delta Q}{T}$ безконечно мало отличается отъ нуля, а потому $\text{Const} = S_A$, и $S_B = S_A + \sum \frac{\delta Q}{T}$.

Будемъ, составляя функцію S, всегда исходить изъ точки A. Относительно этой функціи надо доказать во-первыхъ, что она однозначно опредѣляется параметрами состоянія B, т. е. величинами v_B и T_B, такъ что $\sum \frac{\delta Q}{T}$ не зависитъ отъ вида кривой AB, и, слѣдовательно, $\frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + pdv}{T}$ есть полный дифференціалъ, а во-вторыхъ, что эта функція обладаетъ свойствомъ энтропіи тѣла, т. е. ни при какомъ процессѣ, наблюдаемомъ въ природѣ, не можетъ уменьшаться, конечно, такъ, чтобъ при этомъ въ другихъ тѣлахъ не оставалось никакихъ измѣненій. Для идеальнаго газа первое положеніе доказывается очень легко, ибо для него $dU = C_v dT$, гдѣ C_v теплоемкость при постоянномъ объемѣ, независящая отъ v и T, а $\frac{p}{T} = \frac{R}{v}$ въ силу уравненія Клапейрона. Слѣдо-

вательно, $dU + pdv = C_v dT + RT\frac{dv}{v}$, и

$$S_A = S_B + \sum\left(\frac{C_v dT}{T} + \frac{Rdv}{v}\right) = S_A + \int\left(\frac{C_v dT}{T} + \frac{Rdv}{v}\right) = $$
$$= S_A + C_v lg T + Rlg v.$$

Здѣсь C_v и R относятся къ единицѣ массы газа. Если же послѣдняя равна M, то $S = M(S_A + C_v lg T + Rlg v)$.

Для произвольнаго тѣла доказательство соотвѣтствующаго положенія требуетъ особаго пріема. Для всякаго тѣла, однако, справедливо слѣдующее. Измѣненіе энтропіи ΔS при какомъ-нибудь безконечно маломъ процессѣ, переводящемъ тѣло изъ состоянія A въ смежное состояніе A', равно, очевидно, $\frac{\Delta Q}{T}$, гдѣ ΔQ не есть—надо это отчетливо уяснить себѣ—то количество теплоты, которое получило тѣло извнѣ при данномъ процессѣ, а то, которое тѣло получило бы, если-бы оно перешло изъ A въ A' обратимымъ образомъ. Это слѣдуетъ изъ самаго опредѣленія функціи энтропіи. Пользуясь этимъ, легко показать, что при необратимомъ расширеніи тѣла безъ притока извнѣ тепла и безъ работы противъ внѣшнихъ силъ происходитъ увеличеніе энтропіи тѣла. Въ самомъ дѣлѣ, какъ было показано, такой процессъ не сопровождается измѣненіемъ энергіи тѣла, такъ что $U(v, T) = U(v + \Delta v, T + \Delta T)$. Обратимый процессъ, соединяющій эти два состоянія: $A(v, T)$ и $A'(v + \Delta v, T + \Delta T)$ не можетъ быть адіабатнымъ, ибо въ послѣднемъ случаѣ изъ соотношенія: $\Delta Q = U(v + \Delta v, T + \Delta T) - U(v, T) + \Delta L$, при условіи, что $\Delta Q = 0$ и $U(v + \Delta v, T + \Delta T) = U(v, T)$, мы получили бы $\Delta L = 0$. Но расширеніе адіабатное и безъ работы противъ внѣшнихъ силъ необратимо. Значитъ, искомый обратимый процессъ, переводящій тѣло изъ состоянія A въ состояніе A', долженъ сопровождаться тепловымъ обмѣномъ съ окружающей средой: $\Delta Q \neq 0$. По 1-му положенію, примѣненному для искомаго обратимаго процесса, получимъ: $\Delta Q = U(v + \Delta v, T + \Delta T) - U(v, T) + pdv = pdv$. А такъ какъ давленіе [1]) отрицательнымъ быть не можетъ,

[1]) Замѣтимъ, что здѣсь идетъ рѣчь не о томъ давленіи, которое имѣло тѣло при необратимомъ расширеніи, ибо давленіе при этомъ остается вели-

и $dv > 0$, (по предположенію), то и $\Delta Q > 0$. Слѣдовательно, $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} > 0$. Итакъ, всякій безконечно малый адіабатный и изэнергическій процессъ расширенія тѣла сопровождается увеличеніемъ его энтропіи. Это заключеніе легко обобщить и на случай конечнаго процесса того же характера. Въ самомъ дѣлѣ, всякій конечный процессъ можно разбить на рядъ безконечно малыхъ. Если-бы при конечномъ процессѣ имѣло мѣсто уменьшеніе энтропіи тѣла, то оно непремѣнно должно бы наблюдаться и на какомъ-нибудь безконечно маломъ, а это невозможно.

Доказанное нами положеніе для идеальнаго газа является очевиднымъ въ силу выраженія его энтропіи: $S = C_v lg T + Rlg v + \text{Const}$, ибо адіабатный и изэнергическій процессъ расширенія газа есть также изотермическій.

5. Приступаемъ теперь къ доказательству того, что функція: „$S = (C_v lg T + Rlg v + \text{Const})\, M$“ обладаетъ—для одного идеальнаго газа—свойствами энтропіи. Величина M, введенная нами въ выраженіи для S, есть масса тѣла, такъ что C_v, R и v относятся къ единицѣ массы.

Предварительно замѣтимъ, что, по опредѣленію энтропіи $\left(dS = \frac{\delta Q}{T}\right)$, обратимые адіабатные процессы суть въ то же время изэнтропическіе, т. е. такіе, при выполненіи которыхъ S остается постоянной. Состояніе газа въ общемъ случаѣ опредѣляется двумя независимыми параметрами, напримѣръ v и T. При процессахъ адіабатныхъ, когда сверхъ того $S(v, T) = \text{Const}$, независимыхъ параметровъ остается одинъ. Отсюда слѣдуетъ, что если напр. v_1, T_1, v_2, T_2 и т. д. суть пары сопряженныхъ значеній объема и температуры тѣла, и если при какомъ-нибудь адіабатномъ обратимомъ процессѣ объемъ принялъ значеніе v_2, то температура при этомъ непремѣнно равна T_2.

Намъ потребуется въ дальнѣйшемъ еще слѣдующее вспомогательное положеніе. Если въ двухъ состояніяхъ газа его энтропія одинакова, то газъ можетъ перейти изъ одного

чиной неопредѣленной, а о тѣхъ значеніяхъ давленія, которыя оно принимаетъ при обратимомъ процессѣ, переводящемъ тѣло изъ перваго даннаго состоянія во второе.

состоянія въ другое адіабатнымъ обратимымъ образомъ. Пусть v_1, T_1 и v_2, T_2 суть сопряженныя значенія объема и температуры газа соотвѣтственно въ 1-мъ и во 2-мъ состояніяхъ, причемъ $S(v_1, T_1) = S(v_2, T_2)$. Заключимъ нашъ газъ въ цилиндръ, котораго стѣнки и поршень не проводятъ теплоты. Измѣняемъ теперь безконечно малыми порціями грузъ на поршнѣ, пока объемъ газа не сдѣлается равнымъ v_2. Такъ какъ стѣнки и поршень теплоты не проводятъ, и процессъ обратимъ, то S не мѣняется. Слѣдовательно, при $v = v_2$, температура непремѣнно приметъ значеніе T_2. Процессъ выполненъ и при томъ обратимымъ образомъ.

Надо замѣтить, что всѣ эти вспомогательныя положенія можно распространить на любое тѣло, если только убѣдиться предварительно, что $dS = \frac{\delta Q}{T}$ есть полный дифференціалъ нѣкоторой функціи, благодаря чему окажется возможнымъ говорить о нѣкоторой функціи $S(v, T)$, остающейся постоянной.

Теперь уже можно доказать наше главное положеніе: нельзя уменьшить энтропіи S одного газа такъ, чтобъ въ другихъ тѣлахъ при этомъ не осталось никакихъ измѣненій. Доказательство поведемъ отъ противнаго, выяснивъ, что, допустивъ обратное, мы сумѣемъ обратить расширеніе газа въ пустоту. Пусть энтропія газа равна S_0; при расширеніи газа въ пустоту, энтропія возрастаетъ, и пусть она дѣлается равной S. По допущенію, мы можемъ энтропію газа S уменьшить до первоначальнаго значенія S_0 такъ, что въ окружающей средѣ ничто не мѣняется. Если послѣ этого объемъ и температура газа не примутъ начальныхъ значеній, то, какъ только что показано, ихъ можно довести до этихъ значеній обратимымъ адіабатнымъ сжатіемъ или расширеніемъ. При прежнихъ v и T, энергія газа принимаетъ прежнее значеніе. Напишемъ для даннаго случая соотношеніе: $\Delta Q = \Delta U + \Delta L$. Теперь $\Delta Q = 0$, ибо всѣ процессы адіабатны; $\Delta U = 0$, ибо газъ возвратился къ прежнему состоянію. Слѣдовательно: $\Delta L = 0$, т. е. грузы, которые служили для расширенія или сжатія газа остались на прежней высотѣ. Значитъ, въ окружающей средѣ ничто не измѣнилось, а между тѣмъ газъ, расширившійся въ пустоту, возстановилъ свой первоначальный объемъ, что невозможно.

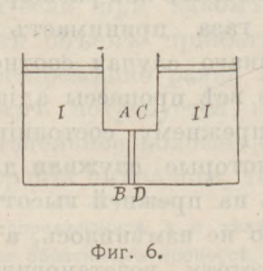
Итакъ, мы доказали, что если въ данный моментъ энтропія газа имѣетъ нѣкоторое значеніе, то она не можетъ сдѣлаться меньше этого значенія при условіи, что въ окружающихъ тѣлахъ не происходитъ никакихъ измѣненій. Отсюда можно вывести, что при обратимомъ процессѣ, выполняемомъ газомъ, изолированнымъ отъ окружающей среды, его энтропія остается постоянной. Въ самомъ дѣлѣ, если-бъ она при этомъ увеличивалась до нѣкотораго значенія, то при обращеніи процесса уже достигнутое значеніе энтропіи уменьшилось бы, что невозможно. Ясно далѣе, что при необратимомъ процессѣ энтропія газа возрастаетъ, ибо, если-бы энтропія оставалась постоянной, то процессъ былъ бы обратимъ. Наконецъ, справедливо и обратное заключеніе. Если при какомъ-нибудь процессѣ, происходящемъ въ изолированномъ газѣ, энтропія возрастаетъ, то процессъ необратимъ.

Для системы изъ n идеальныхъ газовъ свойствами функціи „$S(v, T) = (C_v lgT + Rlgv + \mathrm{Const})\,M$“ обладаетъ, какъ мы сейчасъ докажемъ, функція $S = S_1 + S_2 + \ldots + S_n$, гдѣ S_1, $S_2 \ldots S_n$ суть энтропіи каждаго газа въ отдѣльности. Эту функцію будемъ называть энтропіей системы газовъ.

Убѣдимся сначала въ справедливости слѣдующаго положенія. Если система газовъ въ двухъ состояніяхъ имѣетъ одинаковыя значенія энтропіи, то она можетъ быть переведена изъ одного состоянія въ другое обратимымъ образомъ.

Пусть даны n газовъ и пусть въ первомъ состояніи они имѣютъ энтропіи: $S_1(v_1, T_1)$, $S_2(v_2, T_2) \ldots S_n(v_n, T_n)$,
а во второмъ: $S'_1(v'_1 T'_1)$, $S'_2(v'_2 T'_2) \ldots S'_n(v'_n T'_n)$.

Покажемъ, какъ выполнить требуемый переходъ. Заключимъ 1-й и 2-й газъ каждый въ отдѣльный цилиндръ, котораго стѣнки и поршень не проводятъ теплоты. Цилиндры отдѣлены другъ отъ друга 2-мя перегородками, изъ которыхъ одна (AB) (фиг. 6) не проводитъ теплоты, а другая (CD) проводитъ. Если $T_1 > T_2$, то, измѣняя грузы на поршнѣ, расширимъ адіабатно и обратимо первый газъ, пока его темпера-



Фиг. 6.

тура не сдѣлается равной T_2. Его энтропія осталась при этомъ безъ измѣненія. Удаляемъ теперь перегородку AB, такъ что газы могутъ обмѣниваться другъ съ другомъ своей теплотой. Если $S_1 > S'_1$, то увеличиваемъ объемъ 2-го газа. Отъ этого его температура будетъ уменьшаться, и къ нему будетъ притекать теплота отъ 1-го газа. Если измѣненіе объема происходитъ достаточно медленно, такъ что температуры газовъ успѣваютъ выравниться, то процессъ этотъ обратимъ. Оттого, что 1-й газъ передаетъ свою теплоту 2-му газу, энтропія 1-го уменьшается, а 2-го настолько же увеличивается. Этотъ процессъ продолжаемъ до тѣхъ поръ, пока энтропія 1-го газа не сдѣлается равной S'_1. Теперь вставляемъ между газами перегородку AB. Такъ какъ сумма энтропій нашихъ двухъ газовъ не измѣнилась, то энтропія 2-го газа, по выполненіи описаннаго процесса, равна X_2, причемъ $X_2 = S_1 + S_2 - S'_1$. Если объемъ и температура 1-го газа отличаются отъ v'_1 и T'_1, то, какъ это было показано, ихъ можно привести къ этимъ значеніямъ обратимымъ адіабатнымъ образомъ.

Теперь второй газъ соединяемъ съ 3-мъ и продѣлываемъ со 2-мъ и 3-мъ точь въ точь то-же, что съ 1-мъ и 2-мъ. Въ концѣ этого процесса 2-й газъ будетъ переведенъ въ состояніе, въ которомъ его энтропія есть S'_2, а его объемы и температура v'_2 и T'_2. Энтропія 3-го газа будетъ равна $X_3 = X_2 + S_3 - S'_2 = S_1 + S_2 + S_3 - S'_1 - S'_2$. Выполнивъ то же самое со всѣми газами, мы приведемъ энтропіи, объемы и температуры всѣхъ газовъ, кромѣ n-аго, къ ихъ значеніямъ во 2-мъ состояніи, причемъ энтропія послѣдняго газа приметъ значеніе $X_n = S_1 + S_2 + \ldots + S_n - S'_1 - S'_2 - \ldots - S'_{n-1}$.

По условію $S_1 + S_2 + \ldots + S_n = S'_1 + S'_2 + \ldots + S_{n-1} + S_n$..

Слѣдовательно, $X_n = S_n$.

Если при этомъ объемъ и температура послѣдняго газа не приняли своихъ конечныхъ значеній, то ихъ можно возстановить обратимымъ адіабатнымъ образомъ, такъ какъ энтропія послѣдняго газа уже приняла то свое значеніе, которое она имѣетъ во 2-мъ состояніи. Процессъ выполненъ и притомъ обратимымъ образомъ.

Послѣ этого легко доказать, что нельзя уменьшить энтропіи системы газовъ такъ, чтобы въ другихъ тѣлахъ не про-

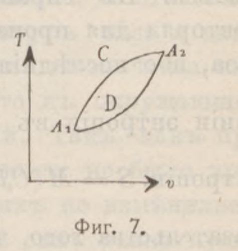
изошло никакихъ измѣненій. Доказательство, по прежнему, отъ противнаго. Разсмотримъ нѣкоторое состояніе газовъ, въ которомъ ихъ энтропія есть S_0. Дадимъ одному или нѣсколькимъ газамъ расшириться въ пустоту, отчего энтропія системы возрастетъ. Предполагаемымъ способомъ уменьшимъ энтропію системы газовъ до ея первоначальнаго значенія. Если при этомъ объемы и температуры газовъ отличны отъ начальныхъ, то они могутъ быть возстановлены адіабатнымъ обратимымъ образомъ. Итакъ система газовъ, послѣ расширенія въ пустоту нѣкоторыхъ изъ нихъ и даже хотя бы всѣхъ, пришла въ свое начальное состояніе. При этомъ теплоты извнѣ въ систему не притекло, энергія системы не измѣнилась, а слѣдовательно, и внѣшняя работа, совершенная надъ газами, равна нулю. Это даетъ намъ право заключить о невозможности уменьшить энтропію системы идеальныхъ газовъ.

Отсюда мы выводимъ для системы газовъ и ея энтропіи тѣ же заключенія, что и для одного газа, а именно: необходимымъ и достаточнымъ условіемъ обратимости даннаго процесса, совершаемаго изолированной системой идеальныхъ газовъ, является постоянство энтропіи, а такимъ же условіемъ необратимости процесса служитъ возрастаніе энтропіи.

6. Намъ осталось доказать справедливость этихъ положеній для всякаго тѣла.

Для этого покажемъ сначала, что для всякаго тѣла $\frac{\delta Q}{T}$ есть полный дифференціалъ нѣкоторой функціи S. Съ этой цѣлью подвергнемъ тѣло нѣкоторому круговому обратимому процессу, при выполненіи котораго тѣло пусть находится въ тепловомъ и механическомъ общеніи только съ идеальными газами. По окончаніи процесса, тѣло приходитъ въ свое первоначальное состояніе. Измѣненія могли произойти только въ газахъ, съ которыми тѣло было въ механическомъ и тепловомъ общеніи. Пусть при этомъ процессѣ газы обмѣнивались теплотою только съ тѣломъ, но не другъ съ другомъ. Такъ какъ процессы, выполненные газами, предполагаются обратимыми, то при сдѣланныхъ условіяхъ ихъ энтропія должна остаться неизмѣнной, такъ что $\int \frac{\delta q}{T} = 0$.

По условію, газы обмѣнивались теплотою только съ тѣломъ, причемъ, въ силу сдѣланнаго предположенія объ обратимости процессовъ, температура тѣла во всякій моментъ равнялась температурѣ того газа, съ которымъ тѣло обмѣнивалось теплотою. Вслѣдствіе этого, подъ δq мы можемъ разумѣть теплоту, полученную отъ газовъ нашимъ тѣломъ, а подъ T—температуру послѣдняго. Представимъ графически процессъ, выполненный тѣломъ. Выражаясь фигурально, тѣло описало кривую $A_1CA_2DA_1$ (фиг. 7),



Фиг. 7.

причемъ должно быть $\int\limits_{A_1CA_2DA_1}\frac{\delta q}{T}=0$. Но мы можемъ написать

$$\int\limits_{A_1CA_2DA_1}\frac{\delta q}{T}=\int\limits_{A_1CA_2}\frac{\delta q}{T}+\int\limits_{A_2DA_1}\frac{\delta q}{T}=\int\limits_{A_1CA_2}\frac{\delta q}{T}-\int\limits_{A_1DA_2}\frac{\delta q}{T}=0,$$ вслѣдствіе

чего $\int\limits_{A_1CA_2}\frac{\delta q}{T}=\int\limits_{A_2DA_1}\frac{\delta q}{T}$. Отсюда усматриваемъ, что $\int\frac{\delta q}{T}$ не зависитъ отъ вида пути A_1A_2, а зависитъ, слѣдовательно, только отъ параметровъ, характеризующихъ начало и конецъ пути. По правиламъ интегральнаго исчисленія заключаемъ отсюда, что выраженіе подъ интеграломъ $\frac{\delta q}{T}$ есть полный дифференціалъ нѣкоторой функціи $S(v, T)$, такъ что $dS=\frac{\delta q}{T}$.

Относительно образованія функціи S умѣстно сдѣлать одно замѣчаніе. Ея значеніе не зависитъ отъ того, съ какимъ веществомъ наше тѣло было въ тепловомъ или механическомъ общеніи при выполненіи даннаго процесса. Въ самомъ дѣлѣ, въ силу обратимости процесса, $\delta q=dU+pdv$, гдѣ U, p и v относятся къ тѣлу. Ихъ дифференціалы опредѣляются, очевидно, только уравненіемъ состоянія тѣла и родомъ процесса, а потому, отъ какого бы вещества ни получало тѣло теплоту, оно при томъ же процессѣ получитъ одинаковыя количества послѣдней.

Функція S обладаетъ основными свойствами энтропіи, т. е., она остается постоянной при обратимыхъ процессахъ, совершаемыхъ изолированнымъ тѣломъ, возрастаетъ при необратимыхъ и ни при какихъ процессахъ не можетъ уменьшаться. Въ справедливости сказаннаго легко убѣдиться, повторяя для произвольнаго тѣла соображенія, развитыя для газа, ибо послѣднія основывались исключительно на опредѣленіи энтропіи въ видѣ $dS = \frac{\delta q}{T}$. Конечное выраженіе для энтропіи: $S = M(C_v lg T + R lg v + \text{Const})$ служило лишь для доказательства того, что $\frac{\delta q}{T}$ есть полный дифференціалъ. Точно такъ же легко обобщить соотвѣтственныя положенія и на случай системы тѣлъ.

Нѣкоторыя трудности представляютъ несжимаемыя тѣла. Для этихъ и другихъ возможныхъ исключительныхъ случаевъ, равно какъ и для всѣхъ тѣлъ вообще, доказательство основного свойства энтропіи любого тѣла можно вести слѣдующимъ образомъ.

Допустимъ, что энтропію тѣла можно уменьшить такъ, что въ окружающей средѣ при этомъ не происходитъ никакихъ измѣненій. Пусть начальное значеніе энтропіи тѣла было S_0, а начальныя значенія его объема и температуры v_0 и T_0. Пусть послѣ предполагаемаго уменьшенія энтропіи тѣла объемъ и температура тѣла имѣютъ значеніе v_1 и T_1, причемъ измѣненіе энтропіи равно ΔS. Беремъ идеальный газъ температуры T_1 и даемъ ему настолько расшириться въ пустоту, чтобы энтропія газа стала равной $S'_0 + \Delta S$, т. е. чтобъ она увеличилась настолько, насколько уменьшилась энтропія тѣла. Приведемъ теперь тѣло и газъ въ тепловое общеніе между собою, но изолируемъ ихъ въ смыслѣ обмѣна теплотой отъ окружающей среды. Начнемъ теперь сжимать газъ внѣшними силами. Отъ этого онъ будетъ нагрѣваться, и теплота будетъ перетекать отъ него къ тѣлу. Если этотъ процессъ вести достаточно медленно, то тепловой обмѣнъ между тѣломъ и газомъ будетъ обратимымъ. Вслѣдствіе этого, согласно опредѣленію энтропіи тѣла и газа $\left(dS = \frac{\delta q}{T}\right)$, эн-

тропія газа будетъ настолько уменьшаться, насколько энтропія тѣла увеличиваться. Когда энтропія газа приметъ начальное значеніе S'_0, возстановится также и первоначальное значеніе энтропіи тѣла. Послѣ этого можно, какъ показано, обратимымъ адіабатнымъ образомъ возстановить начальныя значенія объемовъ и температуръ тѣла и газа, вмѣстѣ съ чѣмъ возстановятся первоначальныя значенія ихъ давленія и энергіи. Убѣдимся теперь, что въ окружающей средѣ не произошло никакихъ измѣненій. Такъ какъ при процессахъ, выполненныхъ тѣломъ и газомъ, не было притока извнѣ тепла, и такъ какъ энергіи ихъ не измѣнились, то мы заключаемъ, что работа внѣшнихъ силъ равна нулю. Эту послѣднюю всегда можно осуществить при помощи нѣкоторыхъ грузовъ, которые, слѣдовательно, должны остаться на прежней высотѣ. Итакъ, въ окружающей средѣ и нашемъ тѣлѣ не произошло никакихъ измѣненій, а между тѣмъ намъ удалось обратить расширеніе газа въ пустоту, что невозможно.

Слѣдовательно, нельзя уменьшить энтропіи одного тѣла такъ, чтобы въ другихъ тѣлахъ не произошло никакихъ измѣненій.

Харьковъ.
Технологическій Институтъ.

Оптическая пирометрія и фотометръ Л. Вебера, какъ оптическій пирометръ.

А. Н. Рѣпьевой[1]).

Среди причинъ, заставляющихъ развиваться физику, видное мѣсто занимаетъ промышленность, подъ давленіемъ запросовъ которой получилъ свое начало и развился не одинъ отдѣлъ физики. Пирометрія обязана своимъ развитіемъ тоже одной изъ отраслей промышленности, а именно металлургіи.

Температуры, съ которыми приходится имѣть дѣло на металлургическихъ заводахъ, такъ высоки, что измѣрять ихъ обычнымъ путемъ при помощи ртутнаго термометра немыслимо, ибо въ этихъ условіяхъ кипитъ ртуть и плавится стекло термометра. Однако, отъ температуры различныхъ стадій обработки металла зависятъ его качества. Поэтому давно уже явилась потребность въ умѣньи измѣрять столь высокія температуры. Научныя изысканія въ этомъ направленіи и положили начало цѣлому отдѣлу физики, извѣстному подъ именемъ пирометріи.

Въ настоящее время существуетъ нѣсколько методовъ измѣренія высокихъ температуръ. Наиболѣе точными считаются методъ, основанный на расширеніи газовъ, и методъ электрическій. Однако, наибольшаго вниманія заслуживаетъ оптическій методъ, который, хотя и уступаетъ вышеупомянутымъ методамъ въ точности измѣреній, но зато превосходитъ ихъ въ предѣлѣ измѣряемыхъ имъ температуръ. Этимъ послѣднимъ методомъ можно свободно измѣрять температуру вольтовой дуги и солнца. Въ смыслѣ удобства и бы-

[1]) Рефератъ, прочитанный въ физическомъ кружкѣ Императорскаго Женскаго Педагогическаго Института.

строты измѣреній оптическимъ пирометрамъ надо отдать предпочтеніе передъ всѣми остальными. Благодаря указаннымъ достоинствамъ, за послѣднее время оптическій методъ получаетъ все большее и большее значеніе.

Извѣстно, что съ измѣненіемъ температуры тѣла мѣняется его лучеиспусканіе. Слѣдовательно, зная зависимость лучеиспусканія отъ температуры, можно по лучеиспусканію тѣла судить объ его температурѣ. Оптическая пирометрія основывается на измѣреніи только видимаго лучеиспусканія раскаленныхъ тѣлъ. Главная причина недостаточной точности этого метода заключается въ томъ, что лучеиспускательная способность различныхъ тѣлъ зависитъ отъ поглощательной, которая въ свою очередь зависитъ отъ отражательной способности и отъ прозрачности вещества тѣла. Очевидно, что эти свойства не у всѣхъ тѣлъ одинаковы, а потому лучеиспусканія различныхъ тѣлъ при одной и той-же температурѣ различны.

Однако, искусственнымъ способомъ можно создать тѣло абсолютно не отражающее и непрозрачное, но поглощающее всѣ падающіе на него лучи. Такое тѣло принято называть абсолютно-чернымъ. Осуществить его можно помѣстивъ излучающее тѣло въ достаточно толстую, непроницаемую для лучей оболочку съ очень малымъ отверстіемъ. Такое тѣло, дѣйствительно, будетъ поглощать всѣ падающіе на него лучи; ибо всякій лучъ, попавшій въ отверстіе оболочки, будетъ отражаться отъ внутренней стѣнки ея и наружу не выйдетъ.

Извѣстный законъ Кирхгофа, въ примѣненіи къ черному тѣлу, выразится такъ: при одной и той-же температурѣ лучеиспусканіе всѣхъ абсолютно-черныхъ тѣлъ одинаково. Очевидно, здѣсь уже является возможность точно судить о температурѣ чернаго тѣла t по его лучеиспусканію E, необходимо только знать зависимость E отъ t. Многіе ученые изслѣдовали эту зависимость и пытались выразить ее математически. Въ настоящее время наиболѣе точными формулами, выражающими связь между лучеиспусканіемъ E абсолютно чернаго тѣла, длиною волны λ, для которой разсматривается лучеиспусканіе, и абсолютной тем-

пературой тѣла T, считаются формулы Планка, Луммера и Янке. Если ограничиться только видимою частью спектра, то съ достаточной точностью можно принять форму В. Вина: $E = C_1 \lambda^{-5} e^{-\frac{C_2}{\lambda . T}}$, гдѣ C_1 и C_2—постоянныя величины. Эта формула значительно проще упомянутыхъ выше, потому на ней и основано большинство оптическихъ пирометровъ.

Изслѣдованіе зависимости лучеиспусканія отъ температуры показало, что съ возрастаніемъ температуры растетъ и яркость раскаленнаго тѣла, т. е. все видимое лучеиспусканіе; конечно, при этомъ растетъ и частное лучеиспуканіе для различныхъ частей спектра. Кромѣ того, частное лучеиспусканіе растетъ не одинаково для различныхъ длинъ волнъ. Законъ смѣщенія Вина, гласящій, что произведеніе изъ длины волны λ_m, соотвѣтствующей наибольшему лучеиспусканію, на абсолютную температуру тѣла T есть величина постоянная для абсолютно-чернаго тѣла ($\lambda_m T = \mathrm{Const} = 2930$), указываетъ на то, что максимумъ лучеиспусканія въ спектрѣ раскаленнаго тѣла съ повышеніемъ температуры перемѣщается въ сторону болѣе короткихъ волнъ, т. е. что лучеиспусканіе для короткихъ волнъ растетъ быстрѣе, чѣмъ для длинныхъ.

Изъ сказаннаго видно, что въ оптическомъ методѣ возможны три способа измѣренія температуръ.

Первый способъ измѣряетъ все видимое лучеиспусканіе. Однако, на практикѣ онъ не примѣняется, такъ какъ все видимое лучеиспусканіе не поддается точному измѣренію, ибо оно всецѣло опирается на чувствительность нашего глаза, которая, какъ извѣстно, различна у различныхъ людей, и даже у одного и того-же человѣка сильно мѣняется отъ различныхъ причинъ, какъ напримѣръ, утомленія, окружающаго освѣщенія, предшествовавшаго зрительнаго впечатлѣнія и т. п. Никакіе фотометрическіе методы здѣсь не примѣнимы, такъ какъ неизбѣжно получится различіе окраски свѣта, испускаемаго излучаемымъ тѣломъ и источникомъ—эталономъ.

Второй способъ измѣряетъ лучеиспусканіе опредѣленной части спектра. На этомъ способѣ основанъ обсорб-

ціонный пирометръ Фери и пирометръ Гольборна и Курльбаума. Оба они измѣряютъ частное лучеиспусканіе для красныхъ лучей, проходящихъ черезъ красное стекло, вставленное въ окуляръ этихъ приборовъ.

Пирометръ Фери состоитъ изъ зрительной трубы, сбоку которой помѣщается бензиновая лампочка-эталонъ. Въ главномъ фокусѣ зрительной трубы помѣщена подъ угломъ къ оси стеклянная пластинка съ посеребренной полоской. Изображеніе изслѣдуемаго источника получается на стеклянной пластинкѣ, а въ зеркальной полоскѣ видно изображеніе лампы-эталона. При одинаковой яркости обоихъ изображеній зеркальная полоска сливается съ окружающимъ фономъ. Сила свѣта, идущаго отъ изслѣдуемаго источника, регулируется измѣненіемъ толщины поглощающаго слоя, помѣщеннаго передъ объективомъ трубы. Слой этотъ состоитъ изъ двухъ клиньевъ изъ дымчатаго стекла, которые можно надвигать другъ на друга. Толщина этого слоя и служитъ указателемъ температуры [1]).

Въ пирометрѣ Гольборна и Курльбаума бензиновая лампочка замѣнена маловольтной электрической, которая сама помѣщается въ фокусѣ зрительной трубы. Для измѣренія температуры трубу устанавливаютъ такъ, чтобы изображеніе изслѣдуемаго источника получилось въ той-же плоскости, гдѣ находится нить лампочки-эталона, которая рѣзко вырисовывается на свѣтломъ фонѣ. Затѣмъ силу тока въ ней регулируютъ при помощи реостата до тѣхъ поръ, пока яркость ея не сравняется съ яркостью фона. Въ этотъ моментъ нить какъ-бы таетъ, сливаясь съ окружающимъ фономъ. Миллиамперметръ, включенный въ цѣпь лампочки, указываетъ силу тока въ ней, по которой и находится искомая температура.

Третій способъ измѣряетъ отношеніе частныхъ лучеиспусканій для какихъ нибудь двухъ частей спектра. Чѣмъ болѣе далекіе другъ отъ друга участки взяты, тѣмъ замѣт-

[1]) Такъ какъ лучеиспусканіе абсолютно-чернаго тѣла подчиняется вполнѣ опредѣленнымъ законамъ, то пирометры принято калибровать на черное тѣло. Слѣдовательно, такой пирометръ опредѣляетъ не истинную температуру тѣла, а ту температуру, при которой абсолютно-черное тѣло имѣетъ такое-же лучеиспусканіе, какъ и данное.

нѣе мѣняется отношеніе ихъ лучеиспусканій. Этотъ способъ въ самомъ простомъ видѣ практикуется на металлургическихъ заводахъ. Для этой цѣли берутъ цвѣтное стекло, которое поглощаетъ среднюю часть спектра. Лучшимъ въ этомъ смыслѣ стекломъ является кобальтовое, такъ какъ оно задерживаетъ желтую и зеленую части спектра и пропускаетъ только красную и синюю. Если смотрѣть черезъ такое стекло на расплавленную и остывающую массу металла, то по мѣрѣ пониженія температуры цвѣтъ массы будетъ замѣтно мѣняться вслѣдствіе неодинаковаго измѣненія краснаго и синяго излученій. При помощи этого простого способа опытный металлургъ можетъ довольно точно судить о температурѣ расплавленнаго металла по его цвѣту. Однако, характеръ окраски въ этомъ случаѣ сильно зависитъ отъ толщины стекла и содержанія въ немъ кобальта; такъ что рабочій, научившійся опредѣлять температуру при помощи одного стекла, не сумѣетъ сразу опредѣлить ее съ другимъ стекломъ.

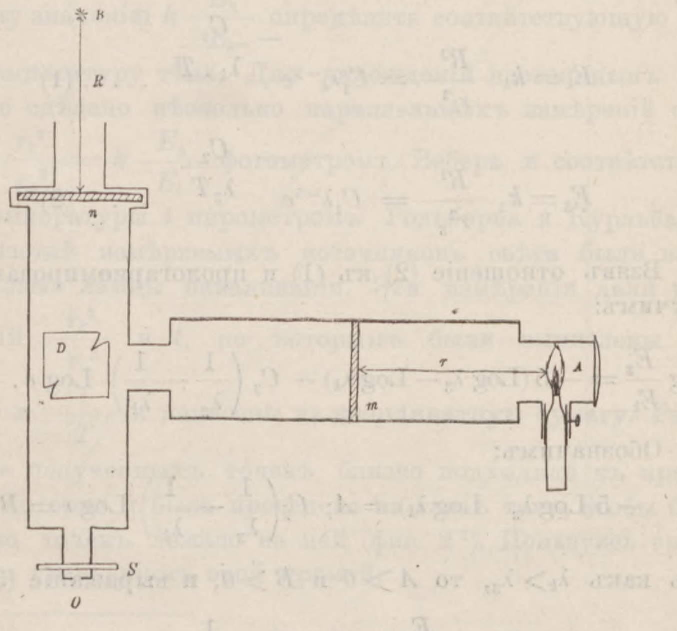
Болѣе усовершенствованными приборами этого типа являются пирометрическая трубка Мезюрэ-Нуэля и пирометръ Крова. Трубка Мезюрэ-Нуэля состоитъ изъ зрительной трубы, въ которой между двумя николями помѣщена кварцевая пластинка, вырѣзанная перпендикулярно кристаллографической оси. Скрещенные николи безъ кварцевой пластинки въ монохроматическомъ свѣтѣ даютъ темноту; если вставить между ними упомянутую пластинку, то она повернетъ плоскость поляризаціи на нѣкоторый уголъ, и поле зрѣнія просвѣтлѣетъ. Повернувъ анализаторъ на этотъ уголъ въ обратную сторону, снова получимъ темноту. Если въ трубку попадаетъ бѣлый (сложный) свѣтъ, то кварцевая пластинка будетъ поворачивать плоскость поляризаціи различныхъ лучей на разные углы, потому, вращая анализаторъ, мы не получимъ темноты, а поле будетъ принимать постепенно различное окрашиваніе. Одну изъ этихъ окрасокъ принимаютъ за нормальную (чувствительная окраска).

Такъ какъ съ измѣненіемъ температуры тѣла мѣняются его частичныя лучеиспусканія, т. е. составъ излучаемаго имъ свѣта, то для полученія чувствительной окраски при различныхъ температурахъ надо поворачивать анализаторъ на

различные углы. Этотъ уголъ поворота анализатора и служитъ мѣрою температуры.

Пирометръ Крова̀ имѣетъ болѣе сложную конструкцію. Онъ представляетъ изъ себя спектрофотометръ, въ которомъ сравниваются лучеиспусканія изслѣдуемаго источника и масляной лампы-эталона для двухъ длинъ волнъ $\lambda = 0{,}000676$ (красн.) и $\lambda = 0{,}000523$ (зелен.). Для этого при помощи мѣняющейся діафрагмы уравниваются лучеиспусканія обоихъ источниковъ для одной изъ упомянутыхъ λ, и потомъ измѣряется отношеніе лучеиспусканій для другой λ, по которому и находятъ искомую температуру.

Къ послѣднему типу приборовъ надо отнести и фотометръ Л. Вебера, который по мысли проф. А. Л. Королькова былъ мною проградуированъ, какъ пирометръ. Устройство



Фиг. 1.

этого прибора видно изъ схемы (фиг. 1). Лучи отъ лампочки-эталона A и изслѣдуемаго источника B проходятъ сквозь молочныя пластинки m и n и падаютъ на двойную призму Луммера-Бродхуна D, благодаря которой въ окуляръ видно кольцо, освѣщенное источникомъ A, и внутри его кругъ, освѣ-

щенный источникомъ B. При одинаковомъ освѣщеніи кругъ и кольцо сливаются. Сила свѣта лампы-эталона регулируется передвиженіемъ пластинки m. Передъ окуляромъ 0 имѣется подвижная ширма S съ краснымъ и зеленымъ стекломъ.

Сила свѣта изслѣдуемаго источника находится по слѣдующей формулѣ $E = k \frac{R^2}{r^2}$, гдѣ k—коэффиціентъ пропорціональности, R—разстояніе источника B отъ n; r—разстояніе источника A отъ m. Измѣривъ силу свѣта источника черезъ красное, а потомъ черезъ зеленое стекло, найдемъ E_k и $E_з$. Если считать, что каждое изъ этихъ стеколъ пропускаетъ лучи только опредѣленной длины волны λ_k и $\lambda_з$, то можно къ полученнымъ лучеиспусканіямъ примѣнить формулу Вина:

$$E_k = k_k \frac{R^2}{r_k^2} = C_1 \lambda_k^{-5} e^{-\frac{C_2}{\lambda_k . T}} \quad . \; . \; . (1)$$

$$E_з = k_з \frac{R^2}{r^2_з} = C_1 \lambda^{-5} e^{-\frac{C_2}{\lambda_з T}} \quad . \; . \; . (2)$$

Взявъ отношеніе (2) къ (1) и прологариѳмировавъ его, получимъ:

$$\text{Log} \frac{E_з}{E_k} = -5 (\text{Log}\, \lambda_з - \text{Log}\, \lambda_k) - C_2 \left(\frac{1}{\lambda_з} - \frac{1}{\lambda_k} \right) \text{Log}\, e . \frac{1}{T} \quad . (3)$$

Обозначимъ:

$$-5(\text{Log}\, \lambda_з \quad \text{Log}\, \lambda_k) = A; \; C_2 \left(\frac{1}{\lambda_з} - \frac{1}{\lambda_k} \right) \text{Log}\, e = B;$$

такъ какъ $\lambda_k > \lambda_з$, то $A > 0$ и $B > 0$, и выраженіе (3) перепишется такъ: $\text{Log} \frac{E_з}{E_k} = A - B . \frac{1}{T} \quad . \; . (4)$

Отсюда видно, что зависимость между $\text{Log} \frac{E_з}{E_k}$ и $\frac{1}{T}$ графически должна выражаться прямою линіей, пересѣкающей положительныя направленія координатныхъ осей.

Такъ какъ фотометромъ непосредственно измѣряется r_k и $r_з$, то въ выраженіи (4) удобнѣе замѣнить $\frac{E_з}{E_k}$ черезъ $k\frac{E_з}{E_k} = \frac{k_k}{k_з}\frac{E_з}{E_k} = \frac{r^2{}_k}{r^2{}_з}$, тогда получимъ:

$$\text{Log}\ k\frac{E_з}{E_k} = \text{Log}\ k + A - B \cdot \frac{1}{T};$$

обозначивъ $\text{Log}\ k + A = A_1$ будемъ имѣть:

$$\text{Log}\ k\frac{E_з}{E_k} = A_1 - B \cdot \frac{1}{T} \quad . \ . \ . \ . \ . \ (5),$$

что есть тоже прямая линія того-же характера, что и (4).

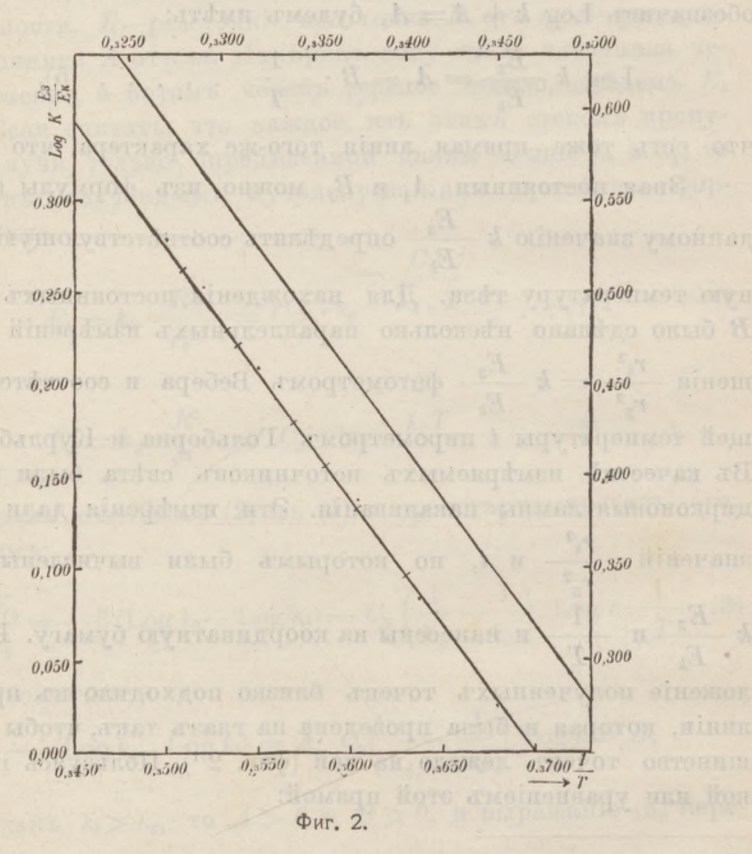
Зная постоянныя A_1 и B, можно изъ формулы (5) по данному значенію $k\frac{E_з}{E_k}$ опредѣлять соотвѣтствующую черную температуру тѣла. Для нахожденія постоянныхъ A_1 и B было сдѣлано нѣсколько параллельныхъ измѣреній отношенія $\frac{r_k{}^2}{r_з{}^2} = k\frac{E_з}{E_k}$ фотометромъ Вебера и соотвѣтствующей температуры t пирометромъ Гольборна и Курльбаума. Въ качествѣ измѣряемыхъ источниковъ свѣта были взяты цирконовыя лампы накаливанія. Эти измѣренія дали рядъ значеній $\frac{r_k{}^2}{r_з{}^2}$ и t, по которымъ были вычислены Log $k\frac{E_з}{E_k}$ и $\frac{1}{T}$ и нанесены на координатную бумагу. Расположеніе полученныхъ точекъ близко подходило къ прямой линіи, которая и была проведена на глазъ такъ, чтобы большинство точекъ лежало на ней (фиг. 2 [1]). Пользуясь графикой или уравненіемъ этой прямой:

---

[1]) Внизу и слѣва помѣчены значенія координатъ для нижней прямой, вверху и справа – для верхней. По оси абсциссъ отложены значенія $\frac{1}{T}$, по оси ординатъ Log $k\frac{E_з}{E_k}$. Верхняя прямая является продолженіемъ нижней; соотвѣтственно этому значенія координатъ для нижней прямой помѣчены внизу и слѣва, а для ея продолженія (верхняя прямая) наверху и справа.

$$\operatorname{Log} k \frac{E_з}{E_k} = 0{,}969 - 1384 \cdot \frac{1}{T} \; . \; . \; . \; . \; . \; (6),$$

можно фотометромъ Вебера измѣрять температуру раскаленнаго тѣла. Хотя при калибровкѣ фотометра измѣренія температуры производились только въ предѣлѣ до 1750°, но такъ какъ формула Вина справедлива для какихъ угодно температуръ, и результатъ калибровки получился достаточно согласный съ ней, то полученную прямую можно продол-



Фиг. 2.

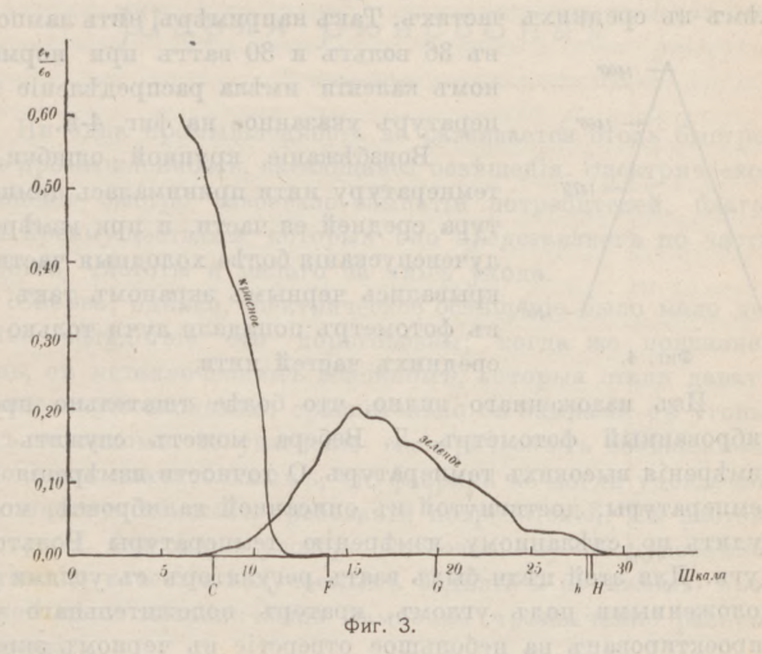
жить и пользоваться ею для измѣренія сколь угодно высокихъ температуръ.

Отступленія отъ теоріи допущенныя при калибровкѣ фотометра, какъ пирометра, были слѣдующія:

1) Формула Вина, справедливая для калорическаго лучеиспусканія абсолютно-чернаго тѣла, примѣнялась къ цир-

кону—тѣлу не абсолютно-черному. Однако, эта ошибка могла быть значительною только при сравнительно низкихъ температурахъ, такъ какъ около 2000° цирконъ по своимъ свойствамъ приближается къ черному тѣлу [1]).

2) Измѣряемый источникъ терялъ энергію не только вслѣдствіе лучеиспусканія, но также вслѣдствіе теплопроводности и конвекціи, которыя не принимались въ расчетъ.



Фиг. 3.

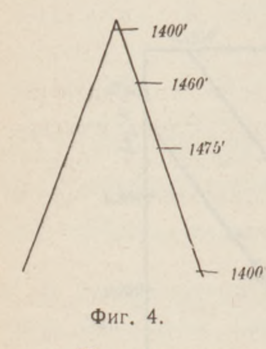
3) Красное и зеленое стекла фотометра пропускали цѣлую совокупность лучей различныхъ λ. Поэтому при температурахъ выше 1500° было замѣтно различіе окраски кружка и кольца, видимыхъ въ окуляръ фотометра. Изслѣдованіе этихъ стеколъ при помощи спектрофотометра Фирордта дало слѣдующіе спектры поглощенія (фиг. 3). По оси абсцисъ отложены дѣленія шкалы спектрофотометра и обозначены пять спектральныхъ линій водорода, по оси ординатъ нанесены отношенія $\frac{e_v}{e_0}$ — силы свѣта, идущаго отъ источника

---

[1]) Изслѣдованіе цирконовыхъ лампъ накаливанія А. Л. Королькова и А. М. Бартошевича. Ж. Р. Ф. Х. О. Вып. 6. 1909 г.

сквозь цвѣтное стекло, къ силѣ свѣта, падающаго отъ того-же источника непосредственно на щель спектрофотометра.

Кромѣ указанныхъ отступленій отъ теоріи въ измѣреніяхъ температуры и лучеиспусканія могла получиться нѣкоторая ошибка по слѣдующей причинѣ. Нить въ изслѣдуемыхъ лампахъ была натянута зигзагами, благодаря чему, въ точкахъ закрѣпленія температура ея была значительно ниже, чѣмъ въ среднихъ частяхъ. Такъ напримѣръ, нить лампочки въ 36 вольтъ и 30 ваттъ при нормальномъ каленіи имѣла распредѣленіе температуръ указанное на фиг. 4-й.



Фиг. 4.

Воизбѣжаніе крупной ошибки, за температуру нити принималась температура средней ея части, и при измѣреніи лучеиспусканія болѣе холодныя части закрывались чернымъ экраномъ такъ, что въ фотометръ попадали лучи только отъ среднихъ частей нити.

Изъ изложеннаго видно, что болѣе тщательно прокалиброванный фотометръ Л. Вебера можетъ служить для измѣренія высокихъ температуръ. О точности измѣренія имъ температуры, достигнутой въ описанной калибровкѣ, можно судить по сдѣланному измѣренію температуры Вольтовой дуги. Для этой цѣли былъ взятъ регуляторъ съ углями расположенными подъ угломъ, кратеръ положительнаго угля спроектированъ на небольшое отверстіе въ черномъ экранѣ, сквозь которое лучи шли въ фотометръ. Среднее значеніе $k\,\dfrac{E_з}{E_k}$ получилось равнымъ 3,55, что даетъ соотвѣтствующую температуру $T = 3311^\circ$.

Подобнымъ-же образомъ можно было-бы измѣрить и температуру солнца.

С.-Петербургъ.
Физическая лабораторія Императ.
Женскаго Педагог. Института.

Приготовленіе лампъ накаливанія съ вольфрамовою нитью.

Шарля Бюиссона[1].

Ни одна промышленность не развивается столь быстро, какъ промышленность, касающаяся освѣщенія. Электрическое освѣщеніе быстро завоевало симпатіи потребителей, благодаря преимуществамъ, которыя оно представляетъ по части удобства, чистоты и малаго за нимъ ухода.

Сперва, однако, электрическое освѣщеніе было мало доступно вслѣдствіе его дороговизны; когда же появились лампы съ металлическимъ волокномъ, которыя стали давать значительную экономію, сравнительно съ лампами съ угольнымъ волокномъ, то увлеченіе электрическимъ освѣщеніемъ стало столь значительнымъ, что фабрики не могли удовлетворить многочисленныхъ требованій потребителей. Въ настоящее время, благодаря усовершенствованному оборудованію, улучшенію качества получаемыхъ издѣлій и пониженію продажной цѣны металлическія лампочки чрезвычайно распространены.

Около 1906 г. были выпущены первыя вольфрамовыя лампочки, а въ настоящее время во Франціи и Германіи до тридцати фирмъ изготовляютъ ихъ и доставляютъ потребителямъ.

Намъ представляется интереснымъ сдѣлать бѣглый очеркъ производства этихъ новыхъ лампъ и вмѣстѣ съ тѣмъ познакомить читателей съ обработкой, которой онѣ подвергаются.

Прежде всего мы обратимъ вниманіе на вольфрамовыя лампочки, такъ какъ онѣ стоятъ выше танталовыхъ.

[1]) Charles Buisson. Revue Scientifique, 4 Mai, 1912.

Давно уже старались замѣнить угольное волокно, дающее мало свѣта и требующее большого расхода энергіи, металлическимъ волокномъ, но попытки въ этомъ направленіи были скорѣе отрицательнаго характера. Такъ какъ танталъ, выпущенный въ 1901 г., не разрѣшилъ вполнѣ задачи электрическаго освѣщенія, то изслѣдователи обратились къ другимъ металламъ. Д-ръ Ауэръ, которому мы обязаны колпачками накаливанія въ газовомъ освѣщеніи, разработалъ вопросъ, а его ученики и сотрудники довели дѣло до конца; послѣ осмія появились — цирконій, сплавъ вольфрама съ цирконіемъ, и, наконецъ, чистый вольфрамъ, единственный, практическое примѣненіе котораго, будучи еще далеко отъ идеала освѣщенія, все же достигло такого успѣха, что производство новыхъ лампъ въ нѣсколько лѣтъ получило значительное развитіе. Новое усовершенствованіе, пока удерживаемое въ тайнѣ, вѣроятно, обезпечитъ, наконецъ, побѣду электрическаго освѣщенія надъ газовымъ.

Вольфрамъ, по крайней мѣрѣ при обыкновенныхъ условіяхъ, не вытягивается на волочильняхъ; онъ хрупокъ, сухъ, шереховатъ; изъ него невозможно получить нить, хотя бы въ нѣсколько сантиметровъ длиною, такъ что приходится идти окольнымъ способомъ, чтобы придать ему форму волокна для лампочки накаливанія. Есть существенная разница между угольнымъ волокномъ и волокномъ вольфрама. Первое можно получить значительной длины и сворачивать его въ простыя и двойныя кольца, тогда какъ второе выдѣлывается въ формѣ буквы V и, чтобы получить волокно достаточной длины, нужно помѣстить цѣлую серію этихъ V въ одной и той же стеклянной оболочкѣ, такъ называемой грушѣ, и соединить ихъ между собою никкелевыми проводниками. Это расположеніе въ видѣ зигзага отличаетъ на первый взглядъ новыя лампы отъ старыхъ. Кромѣ того металлическое волокно имѣетъ значительно болѣе тонкій діаметръ, нежели угольное волокно, чѣмъ и объясняется его непрочность. Наконецъ, хрупкость лампочки, множество операцій, которымъ она подвергается, число рукъ, черезъ которыя она проходитъ (отъ 50 до 60), все это обусловливаетъ огромную разницу въ продажной цѣнѣ этихъ двухъ разновидностей электрическихъ лампочекъ.

Производство лампочекъ съ металлическимъ волокномъ основывается главнымъ образомъ на хорошемъ качествѣ волокна, поэтому мы больше и остановимся на этой сторонѣ производства; послѣдующія же операціи имѣютъ болѣе механическій характеръ и зависятъ главнымъ образомъ отъ ловкости рабочаго, который ихъ производитъ.

Вольфрамъ сгораетъ при температурѣ болѣе низкой, чѣмъ температура его накаливанія, и поэтому нужно, чтобы изъ стеклянной оболочки лампы былъ тщательно удаленъ воздухъ: этимъ исключается окисленіе и, какъ слѣдствіе, исчезаніе волокна.

Въ этомъ бѣгломъ очеркѣ мы разсмотримъ:

1) производство волокна;

2) установку волокна на подставку и введеніе его въ стеклянную оболочку;

3) потемнѣніе стеклянной оболочки;

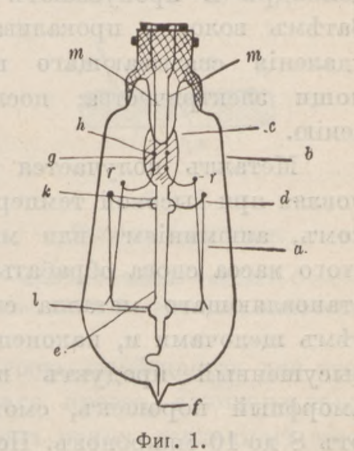
4) свѣтовую отдачу лампочекъ и расходъ энергіи.

Приготовленіе волокна.

Мы сказали уже, что вольфрамъ не тягучъ, и что для переработки его въ волокно пришлось прибѣгнуть къ окольному способу. Чтобы достигнуть результата, было придумано много способовъ и было взято большое число патентовъ; большинство которыхъ основано на продавливаніи пластической массы, содержащей металлъ, или одно изъ его соединеній, черезъ узкое отверстіе и на послѣдующемъ удаленіи примѣсей химическимъ путемъ.

Вотъ нѣсколько патентованныхъ способовъ:

1) Металлъ откладывается на угольное волокно и нагрѣвается до красна въ атмосферѣ хлорокиси вольфрама, при этомъ углеродъ постепенно удаляется и замѣняется металломъ.



Фиг. 1.
Разрѣзъ металлической лампочки накаливанія.

2) Вольфрамъ смѣшивается съ тягучими или легкоплавкими металлами, какъ напримѣръ цинкъ, или алюминій; эту смѣсь вытягиваютъ въ проволоку, а летучій матеріалъ удаляютъ сильнымъ накаливаніемъ.

3) Соединеніемъ вольфрамовой кислоты съ многоатомными спиртами образуютъ органическіе эфиры, пропускаютъ черезъ сито полученную пластическую массу и нагрѣваніемъ возстановляютъ кислоту и удаляютъ излишекъ углерода.

4) Химическимъ путемъ или электролизомъ получаютъ коллоидальный вольфрамъ, пропускаютъ его черезъ сито и подъ давленіемъ тянутъ изъ него волокна.

5) Поперемѣнно обрабатываютъ вольфрамовую кислоту щелочами и кислотами; этими способами повидимому получается металлъ, который обычными пріемами превращается въ тѣстообразную массу. Большая часть этихъ способовъ упоминается только въ патентахъ и мало, или почти неупотребительны. Въ настоящее время приготовленіе металлическаго волокна большею частью производится слѣдующимъ способомъ, который мы и опишемъ болѣе подробно.

Металлъ въ видѣ очень мелкаго порошка смѣшивается съ связующимъ веществомъ, имѣющимъ органическое основаніе, чаще всего съ очень густымъ коллодіемъ; когда масса достигаетъ желаемой густоты, то ее сжимаютъ въ цилиндрѣ и пропускаютъ черезъ очень тонкое отверстіе. Затѣмъ волокно прокаливается безъ доступа воздуха для удаленія связывающаго вещества и формуется при помощи электричества; послѣ этого оно готово къ употребленію.

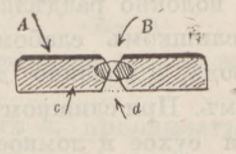
Металлъ получается въ аморфномъ состояніи, возстановляя при высокой температурѣ вольфрамовую кислоту цинкомъ, алюминіемъ или магніемъ въ токѣ водорода; послѣ этого масса снова обрабатывается для удаленія излишка возстановляющаго металла сначала водою и кислотами, а затѣмъ щелочами и, наконецъ, водою и спиртомъ. Тщательно высушенный продуктъ представляетъ изъ себя черный аморфный порошекъ, смотря по выдѣлкѣ въ видѣ зеренъ отъ 8 до 10 микроновъ. Порошекъ этотъ растирается, чтобы сдѣлать его по возможности тонкимъ. Онъ очень гигроскопиченъ, и съ нимъ нужно обращаться съ большою осторож-

ностью и большимъ вниманіемъ и какъ можно меньше подвергать его дѣйствію воздуха. Онъ легко загорается при 120^0, иногда даже при болѣе низкой температурѣ, поэтому иногда совѣтуютъ прибавлять къ этой массѣ пиридинъ или хинолеинъ, который мѣшаетъ, или болѣе или менѣе замедляетъ окисленіе.

Связующее вещество есть густой растворъ нитроклѣтчатки въ уксусно-кисломъ амилѣ съ прибавкой нѣкотораго количества клещевины для приданія массѣ тягучести. Смѣсь металла съ связующимъ веществомъ дѣлается въ количествѣ отъ 12 до 15 гр. коллодіума на 100 гр. металла; но обыкновенно работаютъ съ массой всего въ 20 гр., изъ которой получаютъ отъ 900 до 5000 нитей, смотря по діаметру. Послѣ размягченія смѣсь пропускаютъ между двумя сильно сжатыми стальными цилиндрами, которые прокатываютъ массу, дѣлаютъ ее однородной, а выпариваніемъ уксусно-кислаго амила доводятъ ее до желательной консистенціи.

Полученное вещество помѣщается въ стальной цилиндръ съ очень плотными стѣнками; внѣшній конецъ цилиндра закрывается колпачкомъ, прикрѣпленнымъ къ цилиндру гайкой съ шестью нарѣзами; мѣдные кружки, которые ввинчиваются въ цилиндръ, поддерживаютъ непроницаемость и препятствуютъ вытеканію массы; наконецъ, стальной поршень вводится черезъ верхній конецъ цилиндра и упирается непосредственно въ массу.

Волочильня состоитъ изъ алмаза съ сквознымъ коническимъ отверстіемъ, діаметръ котораго въ наиболѣе узкой части бываетъ, смотря по нити, которую хотятъ получить, отъ 20 до 80 микроновъ; этотъ алмазъ оправленъ въ мѣдь, или сталь (фиг. 2).



Фиг. 2.

Разрѣзъ волочильни;

A—красная мѣдь; B—алмазъ; C—сталь или мѣдь; D—выходное отверстіе.

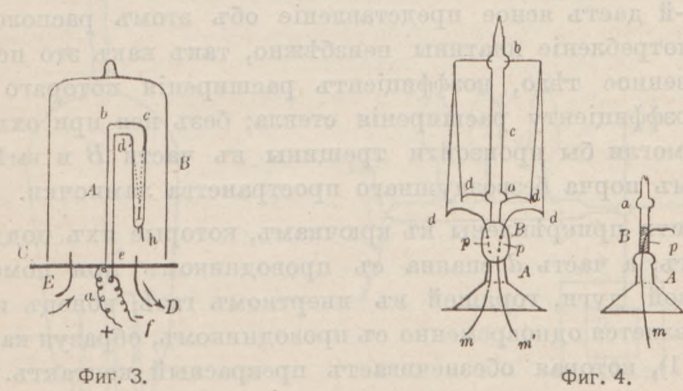
Цилиндръ, наполненный массою, помѣщается для этого въ особую камеру гидравлическаго пресса, дающаго давленія отъ 250—300 кгр. на 1 см². Подъ этимъ давленіемъ масса медленно вытекаетъ черезъ отверстія волочильни въ видѣ непрерывной нити. Эту нить собираютъ на стекло, приводи-

мое въ движеніе рукою рабочаго или соотвѣтственнымъ механизмомъ, и, сообразуя движенія руки со скоростью истеченія нити, ей придаютъ сначала форму удлиненной буквы U, которую затѣмъ передѣлываютъ въ букву V. Иногда волокно перестаетъ вытекать, вслѣдствіе загрязненія волочильни, или появленія крупнаго зерна. Тогда очень осторожно прочищаютъ отверстіе тонкой иглой; эта операція, однако, очень отвѣтственна, и нужно часто прекращать давленія, вынимать волочильню, отвинчивать колпачекъ и чистить алмазъ. Это неудобство, называемое рабочими „закупоркою“, долго служило препятствіемъ для полученія волокна для лампочекъ накаливанія въ 16—20 свѣчей. Въ настоящее время, благодаря улучшеннымъ способамъ приготовленія металла, эти затрудненія, если не устранены вполнѣ, то значительно уменьшены.

Полученное такимъ образомъ волокно не есть проводникъ; его нужно сильно прокалить, чтобы удалить нитроклѣтчатку и обратить въ графитъ полученный углеродъ.

Эта операція производится съ нѣсколькими тысячами волоконъ сразу (отъ 10 до 15000) накаливаніемъ до красна въ глиноземныхъ трубахъ безъ доступа воздуха, или въ легкомъ притокѣ возстановляющаго газа подъ давленіемъ въ нѣсколько миллиметровъ. Это накаливаніе нужно производить очень осторожно: при слишкомъ быстромъ накаливаніи волокно раздѣляется на части и становится хрупкимъ; при слишкомъ слабомъ—остается значительное количество углерода, и волокно дѣлается недостаточно электро-проводящимъ. При слишкомъ продолжительномъ накаливаніи образуется сухое и ломкое углеродистое соединеніе; наконецъ, малѣйшее количество воздуха въ аппаратѣ вызываетъ частичное окисленіе волокна. Поэтому необходимъ тщательный надзоръ надъ этою фазою въ издѣліи волоконъ. Накаливаніе обыкновенно длится отъ 5 до 7 час. при правильномъ постепенномъ повышеніи температуры до 1400°. Послѣ охлажденія волокна вынимаются и раздѣляются; ихъ діаметръ теперь меньше, но они еще имѣютъ форму буквы U; въ слѣдующемъ отдѣленіи, называемомъ „формовочнымъ“, выдѣлка волокна заканчивается, и ему придается окончательная

форма. Фигура 3-я показываетъ формовочный колоколъ. Нить виситъ къ подставкѣ *A* такимъ образомъ, чтобы электрическій токъ могъ проходить черезъ нее по пути, указанному буквами *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*. Къ петлѣ нити привязанъ алюминіевый крючекъ, назначеніе котораго намъ сейчасъ станетъ ясно. Воздухъ изъ-подъ колокола, укрѣплоннаго на своей тарелкѣ *C*, выкачивается черезъ трубку *D*. Черезъ трубку *E* входитъ, если нужно, подъ легкимъ давленіемъ инертный газъ. Электрическій токъ проводится въ волокно, причемъ его сила регулируется сообразно постепенно уменьшаемому съ нагрѣваніемъ сопротивленію. Первоначальный темно - красный свѣтъ волокна при повышеніи температуры совершенно измѣняется. Углеродъ улетучивается, діаметръ уменьшается, волокно размягчается, „уплотняется“, ссѣдается, но вытягивае-



Фиг. 3.

Фиг. 4.

Колоколъ для формовки волокна.
I—волокно.

мое, помѣщеннымъ на концѣ крючкомъ *h*, принимаетъ, наконецъ, форму буквы *V*, изображенную на фигурѣ пунктиромъ. Волокно теперь содержитъ максимумъ 0,4% углерода; практически это чистый вольфрамъ.

Волокна, снятыя съ подставки, обрѣзываются, провѣряются, раздѣляются по калибру и становятся такимъ образомъ готовыми къ дальнѣйшему употребленію.

Установка волокна на подставкѣ.

Легко понять, что діаметръ каждаго волокна долженъ измѣняться, сообразно требуемой яркости свѣта и напряже-

нію тока, при которыхъ должна дѣйствовать лампа; то же относится и ко всей его длинѣ.

Такимъ образомъ, сообразно желаемому результату, въ оболочкѣ лампы группируется различное число волоконъ. Особенно осторожно нужно обращаться съ волокнами, имѣющими діаметръ отъ 18 до 20 μ., дабы избѣжать значительной потери. Подставка (фиг. 4) состоитъ изъ кусочка стеклянной трубочки, расширенной съ одной стороны и сплющенной съ другой *AB*; къ ней припаяна стеклянная трубочка съ двумя утолщеніями *a*, *b*, гдѣ прикрѣпляются крючки и проводники, поддерживающіе волокно. Электрическій токъ проводится черезъ двѣ мѣдныя проволоки *mm'*, спаянныя съ двумя платиновыми проволоками *pp'* и въ свою очередь съ двумя упомянутыми выше проводниками. Общій видъ фигуры 1-й даетъ ясное представленіе объ этомъ расположеніи. Употребленіе платины неизбѣжно, такъ какъ это почти единственное тѣло, коэффиціентъ расширенія котораго равенъ коэффиціенту расширенія стекла; безъ нея при охлажденіи могли бы произойти трещины въ части *B* и вмѣстѣ съ этимъ порча безвоздушнаго пространства лампочки.

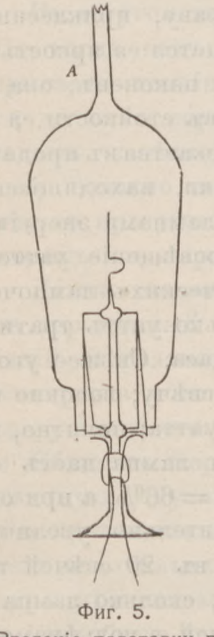
Нити прикрѣплены къ крючкамъ, которые ихъ поддерживаютъ, а часть *d* спаяна съ проводникомъ при помощи вольтовой дуги, горящей въ инертномъ газѣ; конецъ нити расплавляется одновременно съ проводникомъ, образуя каплю *r* (фиг. 1), которая обезпечиваетъ прекрасный контактъ.

Въ одной изъ главныхъ французскихъ фабрикъ середину трубки подставки наполняютъ бѣловатой массой. Это просто смазка изъ производныхъ азотистаго фосфора или амидовъ фосфорной кислоты (патентъ 371, 287), цѣль которой состоитъ въ томъ, чтобы поглотить послѣдніе слѣды углерода въ волокнѣ, образуя ціанистыя производныя и сохраняя лампочку отъ почернѣнія.

Приготовленная такимъ образомъ подставка помѣщается въ оболочку лампы, припаянную къ длинной трубочкѣ; нижнее ея расширеніе прикрѣпляется къ основанію лампочки (фиг. 5), и все запаивается на паяльной лампѣ. Всю эту работу скоро и хорошо выполняетъ очень остроумно устроенная машина, приготовляя отъ 12—15000 лампочекъ въ день.

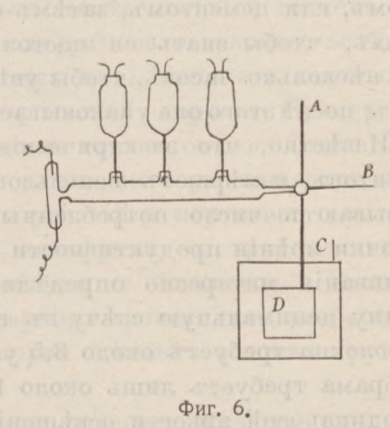
Образованіе безвоздушнаго пространства въ лампочкахъ.

Теперь нужно образовать безвоздушное пространство въ стеклянныхъ оболочкахъ лампъ, такъ какъ при температурѣ накаливанія волокно вольфрама моментально сгораетъ въ воздухѣ. Для этого пользуются либо ртутными насосами съ падающими струями ртути, либо еще лучше вращающимися механическими насосами, помѣщенными въ закрытый пріемникъ, въ которомъ добавочный насосъ также производитъ разрѣженіе. Это расположеніе позволяетъ быстро довести разрѣженіе до давленія въ нѣсколько тысячныхъ долей миллиметра. Чтобы выиграть время, работаютъ съ цѣлой серіей лампъ, соединенныхъ между собою общимъ каналомъ, къ



Фиг. 5.

Введеніе подставки въ стеклянную оболочку лампочки.



Фиг. 6.

Схема расположенія насосовъ.

A—первое безвоздушное пространство;
B—второе безвоздушное пространство;
C—безвоздушное пространство; D—путь къ насосу.

которому лампочки прикрѣплены при помощи трубочекъ, какъ показано на фиг. 6-й. Сначала разрѣженіе производятъ промышленнымъ насосомъ до нѣсколькихъ сантиметровъ, затѣмъ другимъ насосомъ доводятъ разрѣженіе до нѣсколь-

кихъ миллиметровъ и, наконецъ, вращающимся насосомъ заканчиваютъ всю операцію.

Проводники каждой лампочки соединены съ зажимами для тока; когда требуемое безвоздушное пространство достигнуто, волокно зажигается, а температура его регулируется реостатомъ. Въ безвоздушномъ пространствѣ улетучиваются послѣдніе слѣды углерода, и волокно получаетъ свое окончательное сопротивленіе. Маленькая гейслеровая трубка, прикрѣпленная къ главному каналу, прекращеніемъ разрядовъ указываетъ на исчезновеніе послѣднихъ слѣдовъ газа въ аппаратѣ. Тогда при помощи паяльной трубки каждая лампочка отдѣляется отъ общаго канала, вслѣдствіе чего на этомъ концѣ лампочки образуется остріе.

Вся операція длится отъ 30 до 40 минутъ. Послѣ этого лампочка получаетъ металлическую оправу, приклеенную гипсомъ, или цементомъ, затѣмъ опредѣляется ея яркость въ свѣчахъ, чтобы знать ея постоянныя, и, наконецъ, она горитъ нѣсколько часовъ, чтобы увѣриться въ стойкости ея качествъ; послѣ этого она упаковывается и пускается въ продажу.

Извѣстно, что электрическіе счетчики, находящіеся у абонентовъ, измѣряютъ использованную лампами энергію и показываютъ число потребленныхъ на освѣщеніе уаттовъ. Съ точки зрѣнія продуктивности металлическихъ лампочекъ накаливанія интересно опредѣлить, сколько уаттъ тратится на одну децимальную свѣчу въ теченіе часа. Свѣжее угольное волокно требуетъ около 3,5 уаттъ на свѣчу; волокно изъ вольфрама требуетъ лишь около 1,2—1,3 уатта; понятно, что при одинаковой яркости освѣщенія, новая лампа даетъ экономіи, по сравненію съ угольной, около $^2/_3 = 66\%$, а при одинаковомъ расходѣ энергіи можно значительно увеличить яркость освѣщенія. Угольная лампочка въ 20 свѣчей требуетъ отъ 70 до 75 уаттъ, т. е. столько, сколько лампа съ волокномъ вольфрама требуетъ на 60 свѣчей, а вольфрамовая лампа въ 20 свѣчей поглощаетъ не болѣе 25 уаттъ.

Другое преимущество новыхъ лампъ заключается въ окраскѣ свѣта. Уголь даетъ красный оттѣнокъ, который очень замѣтно измѣняетъ цвѣта, и эта непріятная окраска увеличивается по мѣрѣ изнашиванія лампы; вольфрамъ же напротивъ даетъ оттѣнокъ бѣлый, правильный и ровный,

спектръ котораго приближается къ солнечному спектру. Этотъ свѣтъ не утомляетъ зрѣнія, и привыкшій къ оттѣнку новыхъ лампъ чувствуетъ себя непріятно въ помѣщеніи, освѣщенномъ угольными лампами.

Наконецъ угольная лампочка очень быстро чернѣетъ; по нашему мнѣнію причина этого явленія еще не вполнѣ выяснена. Углеродъ улетучивается и осѣдаетъ на стѣнкахъ стеклянной оболочки лампы, отчего послѣдняя чернѣетъ. Это явленіе гораздо слабѣе у лампъ съ металлическимъ волокномъ, содержащимъ лишь слабые слѣды углерода. Поэтому долговѣчность металлическихъ лампочекъ доходитъ до 1200 часовъ и даже иногда больше, въ то время, какъ угольная лампа по истеченіи 200 часовъ часто теряетъ уже значительную часть своей свѣтовой способности.

За то угольная лампа крѣпка и легко переноситъ сотрясенія, тогда какъ болѣе или менѣе сильный толчекъ сразу разрываетъ тонкія нити вольфрамоваго волокна, вслѣдствіе чего до сихъ поръ не удается примѣнить эти лампочки въ вагонахъ желѣзной и электрической дороги. Правда, порванное волокно иногда можно спаять съ сосѣднимъ волокномъ, но при этомъ общая длина нити уменьшается, лампа выходитъ изъ нормальныхъ условій и портится.

Лампа съ волокномъ вольфрама съ трудомъ переноситъ перемѣнный токъ, особенно съ большимъ числомъ колебаній. Вѣроятно, въ это время происходитъ особаго рода оріентировка молекулъ, которая дѣлаетъ волокно хрупкимъ и разрушаетъ его.

Общество Осрамъ, лампы котораго имѣютъ вполнѣ заслуженную репутацію, недавно ввело важное усовершенствованіе, протягивая секретными способами волокно вольфрама черезъ волочильню; вслѣдствіе этого избѣгается длинная процедура прокаливанія и формованія волокна; вышеупомянутыя неудобства повидимому этимъ самымъ устранены. Для окончательнаго сужденія о достоинствѣ новыхъ лампъ нуженъ еще опытъ времени.

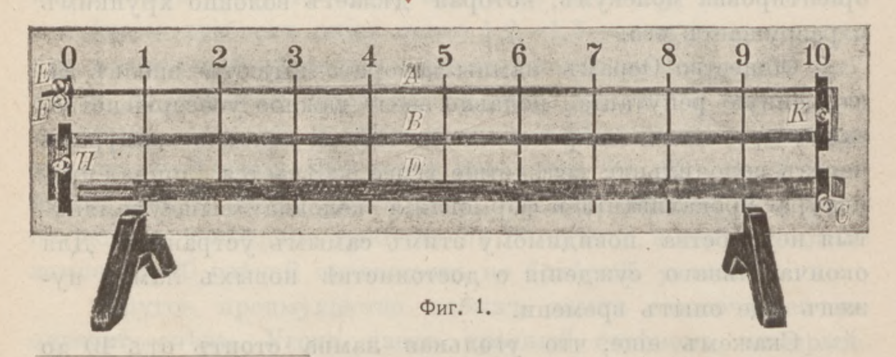
Скажемъ еще, что угольная лампа стоитъ отъ 40 до 50 сантимовъ, тогда какъ металлическая стоитъ $2^1/_2$ франка, но экономія, показываемая счетчикомъ, быстро уменьшаетъ значеніе цѣны.

Чтобы закончить этотъ бѣглый очеркъ, укажемъ на то. что во Франціи въ день изготовляется до 20 тысячъ лампочекъ. Эта цыфра несомнѣнно увеличится по мѣрѣ улучшенія способовъ производства. Недавно появившееся волокно, вытянутое по новому способу, повидимому еще не имѣетъ пока всѣхъ желательныхъ усовершенствованій, но несомнѣнно, что скоро достигнетъ ихъ. Какъ только лампочка съ металлическимъ волокномъ станетъ болѣе доступною по своей цѣнѣ, электрическое освѣщеніе проникнетъ всюду, вслѣдствіе его удобства и дешевизны.

Приборы для повѣрки законовъ сопротивленія проводниковъ и школьный реостатъ.

А. Вольфенсона [1]).

А) Въ „Физическомъ Обозрѣніи" за 1911 г. мною былъ описанъ приборъ для показанія паденія потенціала въ цѣпи. Въ настоящее время этотъ приборъ измѣненъ мною такимъ образомъ, что, удовлетворяя своему первоначальному предназначенію, онъ служитъ одновременно и для повѣрки законовъ сопротивленія проводниковъ по способу подстановки, описанному въ моей статьѣ „Школьный гальванометръ въ въ отвѣтвленіи" [2]). Какъ видно изъ фиг. 1-й, основная часть

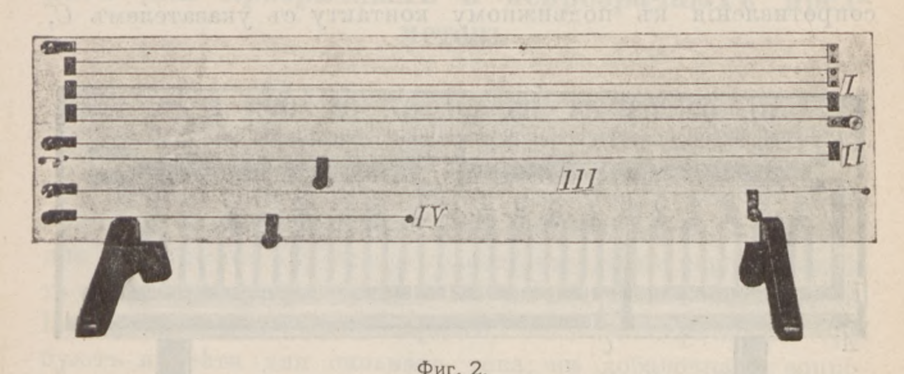


Фиг. 1.

[1]) Приборы были демонстрированы на краткосрочныхъ учительскихъ курсахъ въ іюнѣ 1912 г. въ Варшавѣ; изготовляются они фирмой Вольтманъ и Колдонекъ, въ Варшавѣ.

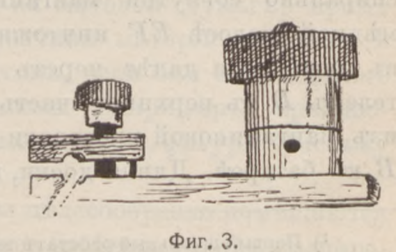
[2]) Токъ отъ одного аккумулятора Эдиссона. Школьный гальванометръ со щитомъ.

прибора по существу не измѣнилась. Полосы манганиновой жести шириною: первая въ 7 мм., вторая—14 мм. и третья—28 мм. взяты изъ болѣе тонкой жести толщиной 0,12 мм., такъ что сопротивленія полосъ въ 0,48, 0,24 и 0,12 Ω могутъ быть измѣрены по способу подстановки. Для того, чтобы ученики не сомнѣвались въ одинаковости толщины всѣхъ полосъ, онѣ вырѣзаны изъ одного куска, а части, соединяющія полосы, выступаютъ изъ подъ мѣдныхъ зажимовъ. Тотъ же приборъ служитъ для сравненія сопротивленія различныхъ металловъ. Для этого на задней сторонѣ доски (фиг. 2) натянуты и укрѣплены въ мѣдныхъ зажимахъ



Фиг. 2.

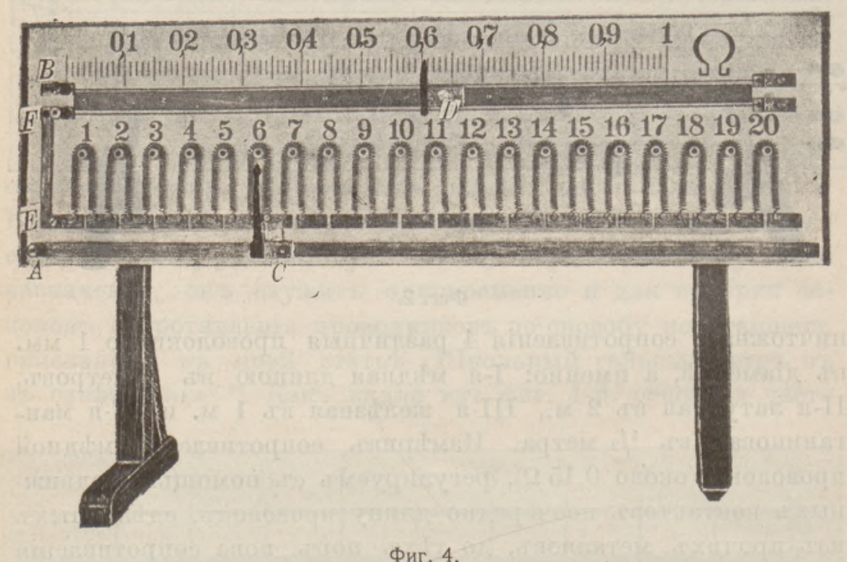
ничтожнаго сопротивленія 4 различныя проволоки по 1 мм. въ діаметрѣ, а именно: I-я мѣдная длиною въ 7 метровъ, II-я латунная въ 2 м., III-я желѣзная въ 1 м. и IV-я манганиновая въ ½ метра. Измѣривъ сопротивленіе мѣдной проволоки (около 0,15 Ω), регулируемъ съ помощью подвижныхъ контактовъ поочередно длину проволокъ, сдѣланныхъ изъ прочихъ металловъ, до тѣхъ поръ, пока сопротивленія ихъ не сравняются съ сопротивленіемъ мѣдной проволоки. Измѣривъ полученныя длины демонстраціоннымъ метромъ, съ помощью простого вычисленія получимъ удѣльныя сопротивленія латуни, желѣза и манганина, отнесенныя къ сопротивленію мѣди, принятому за единицу. Подвижные контакты, устройство которыхъ понятно изъ фиг. 3-й, пред-



Фиг. 3.

ставляютъ существенную часть прибора, такъ какъ сопротивленіе проволокъ мѣняется съ температурой, въ зависимости отъ силы тока, и въ меньшей степени отъ времени.

В) Для классныхъ измѣреній необходимъ реостатъ на вертикальной доскѣ такихъ размѣровъ, чтобы ученики могли съ разстоянія до 10 метровъ дѣлать отсчеты съ точностью до 0,01 Ω. Фиг. 4-я представляетъ приборъ, съ помощью котораго можно послѣдовательно и непрерывно вводить въ цѣпь сопротивленія отъ 0 до 21 ома [1]). Реостатъ вводится въ цѣпь съ помощью зажимовъ *A* и *B*. Начиная отъ зажима, напримѣръ, *A* токъ идетъ по толстой мѣдной полосѣ ничтожнаго сопротивленія къ подвижному контакту съ указателемъ *C*,



Фиг. 4.

проходитъ рядъ послѣдовательно включенныхъ омовъ изъ спирально согнутой манганиновой проволоки и затѣмъ по мѣдной полосѣ *EF* ничтожнаго сопротивленія переходитъ въ нижнюю и далѣе черезъ подвижной контактъ съ указателемъ *D* въ верхнюю часть добавочнаго ома, сдѣланнаго изъ манганиновой проволоки діаметромъ въ 1 мм., и черезъ *B* къ батареѣ. Длина доски, на которой укрѣпленъ реостатъ,

---

[1]) Первый школьный реостатъ того-же типа конструированъ Б. Ю. Кольбе.

равна 1,1 метра, ширина 0,35 м. Въ виду значительныхъ размѣровъ приборовъ, какъ сейчасъ описанныхъ, такъ и ранѣе описанной наглядной модели мостика Витстона, всѣ они снабжены отъемными ножками и могутъ быть сохраняемы въ горизонтальномъ положенiи или вертикально подвѣшанными на стѣнѣ.

Варшава.

Шаровой эпископъ. Новый проекцiонный аппаратъ для прозрачныхъ и непрозрачныхъ предметовъ.

Шмидта и Генча.

Новѣйшiе шаровые эпископы отличаются отъ всѣхъ до сихъ поръ находящихся въ продажѣ аппаратовъ тѣмъ, что для примѣненiя ихъ можно пользоваться, какъ перемѣннымъ, такъ и постояннымъ токомъ 110 до 220 вольтъ напряженiя. Въ противоположность старымъ, новые аппараты не требуютъ ни сѣти для сильнаго тока, ни добавочнаго сопротивленiя. Благодаря ихъ небольшому размѣру, малому вѣсу и простой конструкцiи, эти аппараты не требуютъ никакой особенной установки. Проектированiе можно производить съ любого стола или классной скамейки, причемъ этотъ инструментъ просто накладывается на проектируемый предметъ (фиг. 1).

Для проектированiя съ помощью новаго эпископа особенно пригодны иллюстрацiи изъ книгъ, рисунки, эскизы, литографiи, открытки, географическiя карты, фотографiи, особенно, если онѣ исполнены на матовой бумагѣ; кромѣ того прессованныя растенiя, образчики матерiй, кружева, и всякiя приспособленiя для опытовъ, если они не слишкомъ выступаютъ изъ плоскости, таковы напримѣръ: вращающiяся магнитныя поля, магнитные спектры, фигуры Лиссажу и т. д.

Маленькiе свѣтлые предметы цѣлесообразно помѣщаются на темномъ фонѣ бархата. Слѣдуетъ избѣгать такихъ препара-

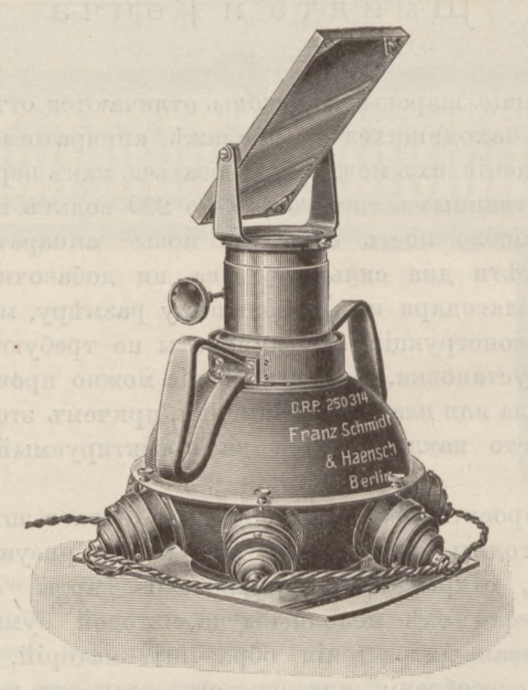
товъ, которые страдаютъ отъ нагрѣванія, приблизительно до 80° Ц, обусловленнаго лучистой теплотой; таковы напримѣръ: растворимая желатина, лакированные или живые объекты. Чѣмъ поверхность препаратовъ болѣе матовая, тѣмъ лучше удается проекція. Въ виду этихъ достоинствъ новые инструменты могли-бы быть особенно пригодны для преподаванія физики, технологіи, ботаники, географіи, для нагляднаго обученія, для любителей, въ семьѣ и для публичныхъ лекцій.

Модель I особенно пригодна для большихъ семей.

Модель II и IIa—для небольшихъ аудиторій, классовъ и актовыхъ залъ.

Модель III—для среднихъ аудиторій и большихъ залъ.

Модель IV—для большихъ аудиторій, залъ и т. п.



Фиг. 1.

Какъ указано на фиг. 1-й, освѣтительная часть прибора состоитъ изъ бѣлаго матоваго шара съ нѣсколькими лампочками накаливанія, обращенными внутрь. Внизу этотъ шаръ имѣетъ отверстіе, куда помѣщаются проектируемые

предметы. Аппараты болѣе легкіе и меньшаго размѣра ставятся прямо на объектъ, и тогда не нужно никакой особой подставки. Большіе и болѣе тяжелые эпископы могутъ, по желанію, быть приспособлены къ спеціальнымъ штативамъ. Проектированіе самосвѣтящихся препаратовъ происходитъ по извѣстному способу, при помощи свѣтосильнаго объектива и находящагося надъ нимъ зеркала, перевертывающаго изображенія.

Чтобы избѣгнуть ненужнаго нагрѣванія и не ослѣплять зрителей во время перемѣны картинъ, аппараты могутъ быть снабжены такими выключателями, которые автоматически затемняютъ эпископъ во время перемѣны картины.

Цѣна этихъ аппаратовъ колеблется отъ 250 до 912 марокъ, смотря по размѣрамъ той поверхности, которую нужно освѣтить и проектировать.

Подробные каталоги высылаются по первому требованію.

Берлинъ,
Princessinnenstrasse, 16.

Библіографія.

„Новости педагогической литературы и наглядныхъ пособій". Годъ изданія 1-ый. Выходитъ не менѣе шести разъ въ годъ. Цѣна 2 руб. №№ 1 и 2 за 1912 г.

Обращаемъ вниманіе читателей-педагоговъ на это весьма симпатичное новое періодическое изданіе, выпускаемое Московскимъ Товариществомъ Преподавателей „Природа и Школа". Въ своей вступительной статьѣ редакція указываетъ на тѣ задачи, которыя ставитъ себѣ бюллетень. Широко и быстро развивающаяся работа въ области педагогическихъ вопросовъ вызвала съ одной стороны соотвѣтствующую огромную литературу и съ другой—громадное производство учебныхъ пособій...„Преподаватель силою вещей вынужденъ теперь тщательно слѣдить за школьнымъ рынкомъ, что становится все труднѣе и труднѣе вслѣдствіе увеличивающагося предложенія со стороны разнообразныхъ издательствъ". „Нашъ бюллетень ставитъ своей главной задачей эту работу—слѣдить за появленіемъ новостей, знакомить читателя съ состояніемъ школьнаго рынка и помочь ему разбираться въ массѣ появляющихся пособій". „По отношенію къ педаго-

гической литературѣ мы намѣрены поставить въ центрѣ обзора учебники, руководства и методики, по возможности, давая ихъ краткую характеристику". Кромѣ того, редакція намѣрена удѣлять мѣсто описанію и практикѣ школьныхъ пособій, а также открыть отдѣлъ опытовъ для развитія самодѣятельности и творчества учениковъ. Для этой послѣдней цѣли журналъ намѣренъ „подойти возможно ближе и практически къ работѣ ученика, указать, напримѣръ, какъ, когда и гдѣ найти тотъ или другой матеріалъ для работы, какъ устроить свой музей, какъ организовать экскурсію и т. п.". Въ связи съ этимъ „редакція поставитъ на очередь вопросъ объ оборудованіи школы вообще" и дастъ „рядъ очерковъ о постановкѣ дѣла въ различныхъ школахъ". Въ рамки бюллетеня предполагается включить запросы и народной школы. Судя по характеру вышедшихъ двухъ №№, можно думать, что журналъ преимущественно будетъ обслуживать интересы естествознанія и математики, хотя не мало мѣста отводится и прочимъ школьнымъ дисциплинамъ. Въ этихъ №№ мы, между прочимъ, можемъ указать на слѣдующія статьи: „1-й Всероссійскій Съѣздъ Преподавателей Математики", „Этюды по методикѣ природовѣдѣнія", „Библіотека изъ приборовъ", „Модель Голубого грота на Капри", „Новый школьный микроскопъ", „Новый воздушный ротативный насосъ системы Г. Ѳ. Комовскаго" и др. Въ „Библіографическомъ отдѣлѣ" разобрано болѣе или менѣе подробно нѣсколько десятковъ русскихъ и иностранныхъ книгъ. Представляетъ значительный интересъ систематическій перечень новинокъ, подъ названіемъ „Новыя книги". Отъ всей души желаемъ успѣха новому начинанію. Порекомендуемъ лишь отдѣлаться отъ того нѣсколько непріятнаго рекламнаго привкуса, который кое-гдѣ чувствуется въ первыхъ номерахъ, гдѣ не совсѣмъ тактично расхвалены издѣлія товарищества „Природа и Школа". Нужно, впрочемъ, сознаться, что нѣкоторыя изъ нихъ дѣйствительно заслуживаютъ вниманія, напримѣръ, 15-рублевый насосъ Комовскаго, дающій вакуумъ до 5 мм. ртутнаго столба. Каждый номеръ журнала содержитъ около 50 стр. и снабженъ рисунками. Внѣшность изданія, начиная со 2-го №, вполнѣ опрятна и даже изящна для своей низкой цѣны. *А. А. Зонненштраль.*